

**PCSI
MPSI
PTSI**

Thermodynamique

Tout le cours

Michel Pullicino

Professeur de chaire supérieure
en classes préparatoires
au lycée Marcelin Berthelot
à Saint-Maur-des-Fossés

© Nathan, classe prépa

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

➤	1 Système thermodynamique à l'équilibre	
	1 - Les concepts de la thermodynamique	4
	2 - Le gaz parfait monoatomique	10
	3 - Les fluides réels	17
	4 - Les phases condensées	22
	savoir résoudre les exercices	24
➤	2 Statique des fluides	
	1 - Fluide au repos	37
	2 - Statique des fluides dans le champ de pesanteur terrestre	42
	3 - Théorème d'Archimède	48
	savoir résoudre les exercices	50
➤	3 Le premier principe	
	1 - Transformations d'un système	55
	2 - Le premier principe de la thermodynamique	60
	3 - Conséquences du premier principe	69
	savoir résoudre les exercices	75
➤	4 Le second principe	
	1 - Source de chaleur, thermostat	85
	2 - Nécessité d'un second principe	86
	3 - Le second principe de la thermodynamique	87
	4 - Les identités thermodynamiques	90
	5 - Entropie des trois modèles	91
	6 - Interprétation statistique de l'entropie	93
	savoir résoudre les exercices	95
➤	5 Machines thermiques	
	1 - La « machine à soulever les eaux » (1687)	109
	2 - Application des deux principes sur un cycle de fonctionnement	110
	3 - Les machines dithermes	112
	4 - Moteur thermique ditherme	118
	5 - Réfrigérateur et pompe à chaleur dithermes	119
	6 - Cas des sources de température variable ou pseudosources	121
	savoir résoudre les exercices	122



6 Changements d'état du corps pur

1 - États de la matière	131
2 - Diagramme d'état	133
3 - Équilibre liquide-vapeur d'un corps pur	138
4 - Surface d'état	142
5 - Application des deux principes au changement d'état du corps pur	143
savoir résoudre les exercices	146
Index	156

Système thermodynamique à l'équilibre

1 Les concepts de la thermodynamique

La thermodynamique, d'inspiration expérimentale, se propose une description **macroscopique** (à notre échelle) du comportement des systèmes physiques. Autrement dit, elle fait abstraction de l'aspect microscopique des phénomènes et des structures : née au cours de la première moitié du XIX^e siècle alors que l'atomisme ne faisait que ses premiers pas, elle ne fait pas appel à l'existence des atomes.

Le référentiel de la thermodynamique est le référentiel terrestre ou référentiel du laboratoire supposé galiléen.

1.1. Le système thermodynamique

La première étape de résolution d'un problème de thermodynamique est la définition précise du système $\mathcal{S}$.

Système thermodynamique : ensemble matériel constitué d'un très grand nombre de particules, de l'ordre du nombre d'Avogadro :

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

La surface fermée qui délimite le système peut être matérielle ou fictive et n'est pas nécessairement fixe. Elle est la frontière entre le système et son environnement, celui-ci constituant le milieu extérieur.

Fig. 1



Remarque
Le nombre d'Avogadro représente le nombre d'entités élémentaires (atomes, ions, molécules...) contenues dans une mole de matière.

Un système est **homogène** et constitue une **phase** si la nature physique de ses constituants est la même en tout point. Un système est **hétérogène** s'il se décompose en plusieurs phases homogènes : solides, liquides ou gaz.

1.2. Les échanges du système avec le milieu extérieur

1.2.1. Milieu extérieur

Milieu extérieur : tout ce qui n'est pas le système.

Il convient de bien préciser les propriétés de la paroi qui délimite le système car c'est au travers de cette frontière que s'effectuent les échanges entre le système et le milieu extérieur.

Ces échanges peuvent être :

- des échanges de matière lorsque le système est ouvert (une partie de la frontière est réelle, l'autre est fictive) ;
- des échanges d'énergie :
 - (i) la chaleur échangée, notée δQ pour une quantité de chaleur infinitésimale, est une forme « désordonnée » de l'énergie car liée à l'agitation moléculaire microscopique. La rapidité avec laquelle s'effectue le transfert de la chaleur dépend de la nature des matériaux constituant la paroi. Certaines substances telles que le cuivre permettent un transfert très rapide de la chaleur, les parois sont dites **diathermes**. Par contre d'autres constituants des parois ne transmettent pas la chaleur, celles-ci sont dites **adiabatiques** ;
 - (ii) le travail échangé, noté δW pour un travail infinitésimal, est une forme « ordonnée » de l'énergie car liée au déplacement macroscopique des points d'application des forces moyennes agissant sur les parois du système. Le travail mécanique des forces de pression joue un rôle privilégié en thermodynamique : **il s'échange au travers des parois du système qui se déplacent.**

Convention thermodynamique (dite récepteur ou « égoïste ») : les échanges du système avec le milieu extérieur sont positifs s'ils sont reçus par le système et négatifs s'ils sont cédés par le système au milieu extérieur.

1.2.2. Contraintes

• Contraintes externes

Elles sont imposées au système par ses parois et conditionnent ses échanges avec le milieu extérieur lors de son éventuelle évolution.

- Système **ouvert** : il peut échanger de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur.
- Système **fermé** : il n'échange pas de matière avec le milieu extérieur, il ne peut échanger que de l'énergie.
- Système **isolé** : il ne peut échanger ni énergie, ni matière avec le milieu extérieur. C'est donc un système fermé par des parois fixes et adiabatiques.

- (i) Un système est **mécaniquement isolé** si le travail qu'il reçoit est nul, ses parois sont fixes : $\delta W = 0$.
- (ii) Une paroi **adiabatique** interdit le transfert de chaleur entre le système et le milieu extérieur : $\delta Q = 0$.

Remarque

Il existe d'autres formes de travail échangé d'origine mécanique, électrique, magnétique...

Remarque

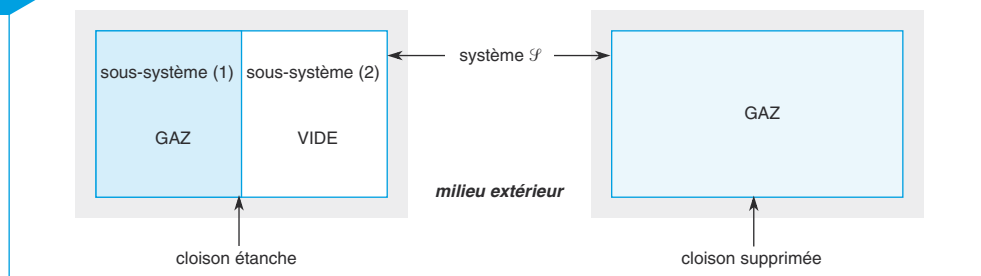
Une paroi adiabatique est dite thermiquement isolée ou calorifugée.

• Contraintes internes

Elles sont à prendre en compte lorsque le système est composite, c'est-à-dire constitué de plusieurs sous-systèmes. Les propriétés des parois qui séparent les sous-systèmes apparaissent comme des contraintes internes qui peuvent être levées (soit matériellement, soit par la pensée) déclenchant ainsi l'évolution du système.

Prenons l'exemple de la détente de Joule et Gay-Lussac qui consiste à effectuer la détente rapide d'un gaz d'une enceinte dans une autre préalablement vide en supprimant la cloison séparatrice étanche. L'ensemble $\mathcal{S}$ constitué des deux sous-systèmes (1) et (2) est isolé thermiquement et mécaniquement par des parois adiabatiques et fixes (figure 2).

Fig. 2

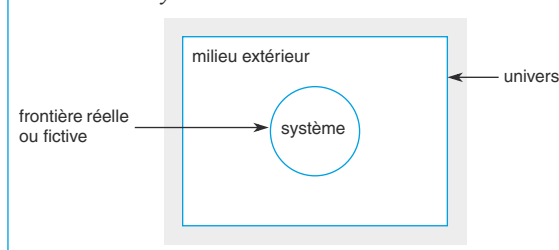


À l'instant initial $t = 0$, les deux sous-systèmes de volumes égaux sont à l'équilibre, le sous-système (1) contient n^* molécules de gaz par unité de volume et le sous-système (2) est vide. Lorsque la caractéristique de la paroi est modifiée brutalement (d'étanche elle devient perméable aux particules par sa disparition), le système global $\mathcal{S}$ est hors équilibre et évolue vers un nouvel état d'équilibre par migration des molécules du système (1) vers le système (2).

L'équilibre est établi à l'issue d'un **temps de relaxation** fini, cet état correspond à une répartition uniforme des molécules dans les deux compartiments : $\frac{n^*}{2}$ molécules occupent une unité de volume de chacun d'eux.

Fig. 3

Univers = système + milieu extérieur



Commentaire :

L'univers est constitué à la fois du système et du milieu extérieur, pour le définir nous ne sommes pas obligés d'aller très loin puisqu'il se réduit uniquement à tout ce qui interagit avec le système. Sa considération est avantageuse car l'univers est isolé.

1.3. Description macroscopique des systèmes à l'équilibre

Ce qui relève des atomes et des molécules est microscopique (dimension caractéristique : 10^{-10} m), ce qui est perçu à notre échelle est macroscopique. L'archétype de l'échelle macroscopique étant la mole, le facteur multiplicatif permettant le passage du microscopique au macroscopique est vertigineusement élevé, il s'agit du nombre d'Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Ces deux niveaux d'observation du système font ainsi apparaître des ordres de grandeur extrêmement différents et nous allons voir que le passage d'une description microscopique à une description macroscopique du système s'accompagne d'une formidable réduction d'informations.

1.3.1. Approche microscopique ou moléculaire

Les objets qui nous entourent sont constitués d'un très grand nombre de particules microscopiques : un mm^3 d'air, par exemple, contient environ $3 \cdot 10^{16}$ molécules. Ces particules obéissent aux lois de la mécanique.

L'état mécanique d'une particule est défini à l'instant $t = 0$ par la donnée des conditions initiales sur sa position et sa vitesse. Les lois de Newton traduisent par trois équations différentielles son évolution au cours du temps. La résolution de ces équations permet de prévoir l'état mécanique du système à l'instant t à partir des conditions initiales. Ces conditions comportent 3 coordonnées de position et 3 composantes du vecteur vitesse, soit 6 paramètres par molécule et de l'ordre de 10^{17} paramètres pour l'analyse d'un mm^3 d'air. Ce nombre est gigantesque.

Les conditions initiales bien difficiles à préciser et les nombreuses interactions intermoléculaires mettent hors de portée du plus puissant ordinateur du futur la solution numérique des équations d'évolution de particules en si grand nombre.

La description microscopique des propriétés d'un système macroscopique est ainsi inaccessible, elle est aussi inutile car les phénomènes considérés à cette échelle échappent à notre observation.

1.3.2. Approche macroscopique

Les molécules, en nombre très élevé, sont en agitation permanente à des vitesses considérables ($500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ en moyenne pour les molécules de l'air à une température ordinaire, $1\,900 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ pour celles du dihydrogène dans les mêmes conditions et plusieurs dizaines de $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les électrons libres dans un métal). Ceci a pour conséquence une fréquence très élevée des chocs : typiquement dans l'air ambiant la durée moyenne entre deux chocs successifs d'une même molécule est de l'ordre de 10^{-10} seconde. En conséquence, seul le comportement collectif des molécules est perceptible à notre échelle (celle de nos observations sensorielles et de nos appareils de mesure).

Les corps macroscopiques observés à l'échelle macroscopique obéissent ainsi à des lois simples et le système thermodynamique à l'équilibre peut être complètement décrit par un petit nombre de paramètres : pression P , température T , volume V , énergie interne U ...

Ces quelques grandeurs thermodynamiques macroscopiques introduites pour pallier l'ignorance du comportement microscopique du système sont des **variables d'état** car elles définissent l'état du système **lorsqu'il est à l'équilibre** à notre échelle.

1.4. L'équilibre thermodynamique

D'une manière générale le système échange de l'énergie et de la matière avec son environnement et ses propriétés dépendent du temps.

1.4.1. État stationnaire

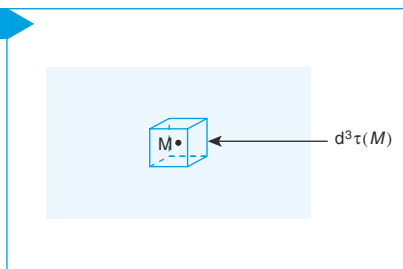
L'état thermodynamique du système est **stationnaire** si les paramètres macroscopiques qui définissent cet état n'évoluent pas au cours du temps.

1.4.2. État d'équilibre thermodynamique

Un système est en **équilibre thermodynamique** lorsque son état est stationnaire en l'absence d'échange de matière et d'énergie avec le milieu extérieur.

1.4.3. Échelle mésoscopique – équilibre thermodynamique local

Fig. 4



L'échelle mésoscopique est intermédiaire entre celle de la molécule et celle de la mole. Elle correspond à un volume élémentaire $d^3\tau(M)$ autour d'un point M du système thermodynamique, sa dimension caractéristique est de l'ordre du μm . Un tel volume est petit vis-à-vis de nos instruments de mesure mais il contient assez de particules pour que les grandeurs thermodynamiques, liées au comportement collectif des molécules, gardent un sens.

L'élément de volume $d^3\tau(M)$ est en **équilibre thermodynamique local** lorsqu'il est dans un état stationnaire en l'absence d'échange avec toute autre partie du système.

L'équilibre thermodynamique du système est réalisé s'il y a **équilibre entre le système et le milieu extérieur** et **équilibre interne** entre les différentes parties du système, les variables d'état sont alors définies et mesurables.

1.5. Les variables d'état à l'équilibre

Les variables externes sont les paramètres indépendants que le milieu extérieur impose aux frontières du système : le volume V_{ext} , la température T_{ext} , la pression P_{ext} ... Inversement, les variables internes s'ajustent pour que le système soit dans un état d'équilibre. Elles peuvent être contrôlées par les contraintes extérieures : le système évolue alors et subit une **transformation**.

Les temps de relaxation étant très faibles pour des volumes $d^3\tau(M)$ de petite dimension à l'échelle mésoscopique, l'équilibre local peut être réalisé alors que l'équilibre global du système tout entier ne l'est pas. Pour un système global en lente évolution, les variables d'état internes sont définies et mesurables en un point M du système et à un instant t :

$$n^*(M, t); \quad T(M, t); \quad P(M, t).$$

Ces grandeurs sont dites **intensives** car elles sont définies localement.

1.5.1. Variables intensives

Les variables intensives précédemment citées sont indépendantes de la taille du système et de la quantité de matière présente. Elles sont définies et prennent la même valeur pour chaque élément de volume infinitésimal $d^3\tau(M)$ du système (Σ) à l'équilibre thermodynamique : ce sont des grandeurs **locales** définies en chaque point du système. Si toutes les grandeurs intensives relatives à un système matériel sont indépendantes du point considéré, le système est **uniforme**.

1.5.2. Variables extensives

Dans un échantillon de matière homogène, les variables **extensives**, comme le volume, la masse ou l'énergie interne, dépendent de la taille du système et sont proportionnelles à la quantité de matière. Ce sont des grandeurs **globales** qui possèdent la propriété d'additivité : leurs valeurs, pour l'ensemble du système (Σ), est la somme des valeurs associées à chacune des différentes parties. Ainsi, pour deux sous-systèmes (Σ_1) et (Σ_2) disjoints constituant le système (Σ), la grandeur extensive X s'écrit : $X_{(\Sigma)} = X_{(\Sigma_1 \cup \Sigma_2)} = X_{(\Sigma_1)} + X_{(\Sigma_2)}$.

1.5.3. Équilibre thermodynamique et non-uniformité des variables intensives

L'équilibre thermodynamique nécessite trois équilibres simultanés : l'équilibre thermique, l'équilibre chimique et l'équilibre mécanique. Nous allons voir qu'ils correspondent chacun respectivement à une répartition uniforme de la température, de la densité particulaire et de la pression.

Remarque

Rappelons que n^* est la densité particulaire, c'est-à-dire le nombre de particules présentes dans une unité de volume du système.

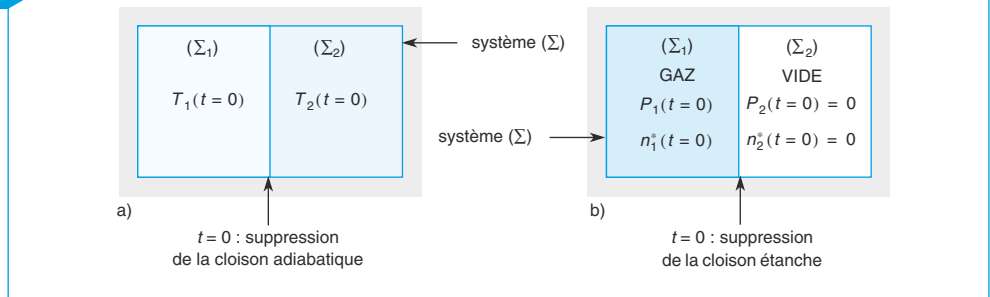
Remarque

Un système est *homogène* si la nature de ses constituants est la même en tout point, il est *uniforme* si les paramètres intensifs qui le caractérisent sont égaux en tout point.

Remarque

Une variable intensive n'obéit pas à cette propriété d'additivité. En divisant un système global en équilibre en une multitude de sous-systèmes, chacun d'entre eux sera caractérisé par la même variable intensive.

Fig. 5



• Équilibre thermique

Deux solides (Σ_1) et (Σ_2) de températures respectives T_1 et T_2 sont séparés par une cloison adiabatique (figure 5a)). La répartition de la température est non uniforme, il s'agit d'un état d'équilibre contraint par la présence de la paroi interne. Dès que cette paroi est supprimée, l'échange d'énergie thermique peut avoir lieu entre les deux compartiments : l'expérience montre que le transfert thermique s'effectue du corps le plus chaud vers le corps le plus froid et le système isolé (Σ) évolue naturellement vers un état d'équilibre thermique caractérisé par une température uniforme et stationnaire.

$$T(\mathcal{M}, \mathcal{X})$$

uniforme stationnaire

• Équilibre chimique

Dans le dispositif de la détente de Joule et Gay-Lussac, les deux compartiments sont à des densités particulières de molécules différentes (figure 5b). Il s'agit d'un état d'équilibre contraint et la répartition des molécules est non uniforme. La disparition de la paroi interne permet l'échange de matière entre les compartiments et le système isolé (Σ) évolue naturellement vers un état d'équilibre chimique caractérisé par une répartition uniforme et stationnaire des molécules.

$$n^*(\mathcal{M}, \mathcal{X})$$

uniforme stationnaire

• Équilibre mécanique

Dans le même dispositif les deux compartiments sont à des pressions différentes. L'équilibre mécanique est atteint par échange de volume entre le gaz et le vide lors de la suppression de la paroi interne. Cet équilibre est caractérisé par une répartition uniforme et stationnaire de la pression dans le système isolé (Σ).

$$P(\mathcal{M}, \mathcal{X})$$

uniforme stationnaire

La rapidité du rétablissement de l'équilibre macroscopique d'un système thermodynamique à la levée de la contrainte interne est caractérisée par une constante de temps appelée temps de relaxation. Retenons que l'équilibre mécanique est atteint beaucoup plus rapidement que l'équilibre thermique. Ainsi un système peut accéder à un état d'équilibre partiel lorsqu'il est à l'équilibre mécanique mais pas encore à l'équilibre thermique.

Commentaire :

Revenons sur l'état stationnaire de non-équilibre d'un système, il autorise les échanges de matière et d'énergie avec le milieu extérieur mais ne modifie pas la répartition non uniforme des paramètres intensifs. Ainsi, un barreau dont les deux extrémités sont maintenues à des températures différentes et fixes est le siège d'un transfert thermique stationnaire. La température est constante en chaque point du barreau mais sa répartition n'est pas uniforme :

$$T(M), \quad \text{non uniforme} \quad \text{stationnaire}$$

1.5.4. Équilibre thermique et principe zéro de la thermodynamique

Principe zéro de la thermodynamique : si deux corps sont en équilibre thermique avec un troisième, alors ils sont en équilibre thermique entre eux.

Deux corps en équilibre thermiques sont à la même **température** T . À l'issue d'un temps de relaxation et en l'absence d'intervention extérieure, la mise en contact de tout corps aboutit nécessairement à une égalité de leurs températures. Cette propriété est mise à profit pour le repérage des températures.

2 Le gaz parfait monoatomique

2.1. Le modèle du gaz parfait

Ses hypothèses :

- (i) les molécules sont supposées ponctuelles : leurs dimensions sont négligeables devant les distances intermoléculaires.
- (ii) il n'y a pas d'interaction à distance entre les molécules.

Un gaz très dilué est un gaz parfait. Dans ce cas, la distance moyenne entre les molécules est suffisamment grande pour pouvoir négliger les forces intermoléculaires (leur portée est de l'ordre de 10^{-10} m) et les chocs entre les particules sont très rares. Ne sont donc considérés que les seuls chocs molécule-paroi. Les forces de pesanteur sont négligeables. Le gaz parfait est un état limite idéal vers lequel tend un gaz réel dont la densité particulaire tend vers zéro.

2.2. Loi de distribution des vitesses

N molécules de masse m occupent le volume V et sont dans une situation d'équilibre thermique à la température T (il s'agit d'un équilibre statistique car les molécules sont animées de mouvements incessants qui constituent l'agitation thermique).

Les hypothèses de la loi de distribution des vitesses sont :

- (i) uniformité de la densité moléculaire, la concentration en molécules est la même en tout point :

$$n^* = \frac{N}{V} = \text{cste} ;$$

- (ii) isotropie de la répartition des vitesses, toutes les directions des vitesses sont équiprobables :

$$\langle \vec{v} \rangle = \vec{0} \quad \Leftrightarrow \quad \langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0 ;$$

- (iii) uniformité de la distribution des vitesses : le module de la vitesse d'une particule est indépendant du point où elle se trouve.

Remarque

Le symbole $\langle . \rangle$ représente la valeur moyenne statistique sur toutes les molécules du gaz.

Si $\langle v^2 \rangle$ est la valeur moyenne prise par toutes les molécules à un instant donné, la vitesse quadratique moyenne v^* est par définition : $v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$.

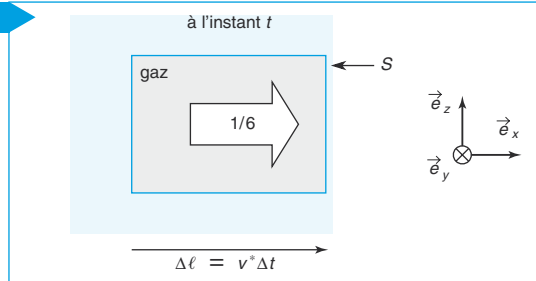
2.3. Le gaz parfait monoatomique

Un gaz est monoatomique lorsqu'il est constitué d'un seul type d'atome (par exemple l'hélium He, le néon Ne, l'argon Ar...). Un atome de masse m et de vitesse v est animé d'un mouvement de translation dont l'énergie cinétique est :

$$\mathcal{E}_C = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2).$$

2.4. La pression cinétique du gaz parfait monoatomique

Fig. 6



La pression que le gaz exerce sur les parois du récipient est due aux chocs des molécules sur les parois. L'espace est rapporté au trièdre de vecteurs unitaires $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ dont $\vec{e}_x$ est la normale à un élément de surface S de la paroi orienté vers l'extérieur.

Adoptons le modèle simplifié suivant :

- (i) les vitesses de toutes les molécules ne sont orientées que selon $\pm\vec{e}_x$, $\pm\vec{e}_y$ et $\pm\vec{e}_z$ avec une norme égale à la vitesse quadratique moyenne v^* ;
- (ii) la répartition de ces 6 directions est isotrope et, statistiquement, seule la fraction $\frac{1}{6}$ des molécules se dirige suivant $\vec{e}_x$ avec une vitesse $v^* = v_x > 0$;
- (iii) les chocs entre molécules sont négligés, les collisions qu'elles subissent sur la paroi du récipient sont élastiques.

2.4.1. Définition de la pression cinétique

La pression est due aux chocs des molécules sur la paroi, elle apparaît comme la force moyenne exercée par le gaz sur une unité de surface de la paroi du récipient.

Le principe des actions réciproques permet d'écrire :

$$\vec{F}_{\text{molécules} \rightarrow \text{paroi}} = -\vec{F}_{\text{paroi} \rightarrow \text{molécules}} = P\vec{S} = PS\vec{e}_x.$$

2.4.2. Expression de la pression cinétique pour un gaz parfait en équilibre statistique

L'étude s'effectue dans le référentiel du récipient galiléen. Les seules interactions sont celles des atomes sur le récipient qui les contient. Lors du choc élastique d'une molécule sur la paroi, la particule incidente se déplaçant suivant $\vec{e}_x$ subit la variation de quantité de mouvement :

$$\Delta\vec{p}_{\text{molécule}} = \underbrace{(-mv^*\vec{e}_x)}_{\text{après le choc}} - \underbrace{(mv^*\vec{e}_x)}_{\text{avant le choc}} = -2mv^*\vec{e}_x.$$

Entre les instants t et $t + \Delta t$, seule la fraction $\frac{1}{6}$ des molécules qui occupent à l'instant t le volume $v^*\Delta tS$ frappe la surface S . Puisque le nombre n^* de molécules par unité de volume est le même en tout point du récipient, le nombre N_{utile} des molécules utiles est donc : $N_{\text{utile}} = \frac{1}{6}n^*v^*\Delta tS$.

Remarque

Dans le Système International, la pression s'exprime en pascals (Pa). Une unité usuelle est le bar :
1 bar = 10^5 Pa.

Remarque

Le choc élastique conserve la norme de la vitesse de la particule lorsque la particule rebondit sur la paroi.

Remarque

Entre les instants t et $t + \Delta t$, chaque molécule parcourt la distance :

$$\Delta\ell = v^*\Delta t.$$

Remarque

Les forces de pesanteur négligeables n'interviennent pas dans le principe fondamental de la dynamique.

Ce qui correspond à la variation de quantité de mouvement pour l'ensemble de ces molécules : $\Delta \vec{p}_{\text{molécules utiles}} = N_{\text{utile}} \Delta \vec{p}_{\text{molécule}} = -\frac{1}{3} n^* m v^{*2} \Delta t S \vec{e}_x = -\frac{1}{3} n^* m v^{*2} \Delta t \vec{S}$.

Le principe fondamental de la dynamique appliqué à l'ensemble des molécules utiles soumises à l'action de la paroi permet d'écrire :

$$\vec{F}_{\text{paroi} \rightarrow \text{molécules}} = \frac{\Delta \vec{p}_{\text{molécules utiles}}}{\Delta t} = -\frac{1}{3} n^* m v^{*2} \vec{S}.$$

Le principe des actions réciproques permet de conclure :

$$\vec{F}_{\text{molécules} \rightarrow \text{paroi}} = -\vec{F}_{\text{paroi} \rightarrow \text{molécules}} = \underbrace{\frac{1}{3} n^* m v^{*2} \vec{S}}_{\text{pression cinétique}}.$$

D'où l'expression de la pression cinétique :

$$P = \frac{1}{3} n^* m v^{*2}$$

Ce résultat obtenu à partir d'un modèle très simpliste est le résultat exact.

2.5. Interprétation cinétique de la température

2.5.1. Définition de la température cinétique

La température est une mesure du degré d'agitation des molécules, elle est définie comme une quantité T proportionnelle à l'énergie cinétique de translation moyenne d'un atome dans le cas du gaz parfait monoatomique.

L'énergie cinétique moyenne de translation d'un atome de masse m et de vitesse v est :

$$\langle \mathcal{E}_C \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m \left(\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \right).$$

On reconnaît dans cette expression la vitesse quadratique moyenne $v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$.

Remarque

La contribution d'un paramètre quadratique intervient au carré.

Principe d'équipartition de l'énergie :

Pour un système à l'équilibre thermique à la température T , tous les termes quadratiques dans l'expression de l'énergie contribuent à l'énergie moyenne par $\frac{1}{2} k_B T$.

En conséquence :

$$\langle \mathcal{E}_C \rangle = \frac{1}{2} m v^{*2} = \underbrace{\frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle}_{\frac{1}{2} k_B T} + \underbrace{\frac{1}{2} m \langle v_y^2 \rangle}_{\frac{1}{2} k_B T} + \underbrace{\frac{1}{2} m \langle v_z^2 \rangle}_{\frac{1}{2} k_B T}.$$

Comme chaque terme quadratique de l'énergie cinétique intervient à hauteur de $\frac{1}{2} k_B T$, il vient :

$$\langle \mathcal{E}_C \rangle = \frac{1}{2} m v^{*2} = \frac{3}{2} k_B T$$

Remarques :

(i) L'unité de température est le kelvin (symbole K). Le choix de cette unité revient à fixer la valeur de la **constante de Boltzmann** k_B à : $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

(ii) La température Celsius t (symbole $^{\circ}\text{C}$) utilisée usuellement vérifie :

$$t(^{\circ}\text{C}) = T - 273,15.$$

(iii) Le terme $k_B T$ a la dimension d'une énergie, il est typique de l'agitation thermique.

La définition de la température permet d'exprimer la vitesse quadratique moyenne :

$$v^* = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

2.5.2. Équation d'état du gaz parfait

En remplaçant la vitesse quadratique dans l'expression de la pression cinétique, il vient :

$$P = n^* k_B T$$

Pour passer à l'échelle macroscopique, introduisons le nombre de moles n des N molécules

présentes dans l'enceinte de volume V : $n^* = \frac{N}{V} = \frac{n N_A}{V}$.

En conséquence : $PV = n N_A k_B T$.

La **constante des gaz parfaits** étant définie de la façon suivante :

$$\underbrace{R}_{\text{échelle macroscopique}} = N_A \underbrace{k_B}_{\text{échelle microscopique}} = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On obtient l'**équation d'état du gaz parfait** : $PV = nRT$

Ainsi, les variables macroscopiques qui caractérisent ce système thermodynamique à l'équilibre constitué d'une seule phase ne sont pas toutes indépendantes.

2.6. Énergie interne

2.6.1. Définition de l'énergie interne

On appelle énergie interne U d'un système macroscopique son énergie mesurée dans le référentiel par rapport auquel il est au repos.

Elle prend en compte l'agitation moléculaire et l'interaction des particules entre elles.

(i) $\mathcal{E}_C^{\text{micro}}$ est l'énergie cinétique des particules microscopiques mesurée dans le référentiel barycentrique du système.

(ii) $\mathcal{E}_{P,\text{int}}^{\text{micro}}$ est l'énergie potentielle interne du système associée à toutes les forces intérieures entre les particules microscopiques (interactions principalement d'origine électromagnétique).

$$U(T, V) = \underbrace{\mathcal{E}_C^{\text{micro}}}_{\text{agitation moléculaire ou thermique}} + \underbrace{\mathcal{E}_{P,\text{int}}^{\text{micro}}}_{\text{interactions entre les particules}}$$

L'énergie interne U d'un fluide à l'équilibre thermodynamique dépend en général de la température T (« image » de l'agitation moléculaire) et du volume V (un volume faible réduit les distances intermoléculaires et favorise les interactions).

Remarque

Le nombre d'Avogadro N_A est le facteur de proportionnalité permettant de passer de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique.

Remarque

Cette équation est aussi valable pour les gaz parfaits polyatomiques.

Remarque

L'unité légale de l'énergie interne est le joule (symbole J).

On retrouve une propriété remarquable de l'équilibre thermodynamique, la grandeur extensive (ou globale) U ne dépend que d'un petit nombre de variables d'état : $U(T, V)$ est ainsi une **fonction d'état**.

2.6.2. Cas du gaz parfait monoatomique

Les molécules d'un gaz parfait étant sans interaction, son énergie interne se réduit à :

$$U_{GP} = \underbrace{\mathcal{E}_C^{\text{micro}}}_{\text{agitation moléculaire ou thermique}} + \underbrace{\mathcal{E}_{P, \text{int}}^{\text{micro}}}_{= 0} = \underbrace{\mathcal{E}_C^{\text{micro}}}_{\text{agitation moléculaire ou thermique}}$$

À l'équilibre thermodynamique, l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique est donc l'énergie cinétique moyenne associée à chaque atome, multipliée par le nombre N d'atomes présents dans l'enceinte :

$$U_{GPM} = N \langle \mathcal{E}_C \rangle = N \frac{1}{2} m v^{*2} = N \frac{3}{2} k_B T.$$

À l'échelle macroscopique, en introduisant le nombre de moles n des N atomes présents dans l'enceinte de volume V ($N = n N_A$), il vient avec $R = N_A k_B$:

$$U_{GPM}(T) = \frac{3}{2} n R T$$

Commentaires :

- (i) L'énergie interne du gaz parfait monoatomique ne dépend que de la température T . On dit que le gaz parfait obéit à la « première loi de Joule ».
- (ii) L'énergie interne molaire est notée $U_m = \frac{U_{GP}}{n} = \frac{3}{2} R T$.
- (iii) L'énergie interne massique est $u = \frac{U_m}{M} = \frac{3}{2} \frac{R T}{M}$ où M est la masse molaire du gaz.

2.6.3. Capacité thermique à volume constant

Écrivons la différentielle totale de la fonction d'état $U(T, V)$ associée à un fluide quelconque :

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}_{C_V} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV.$$

- La **capacité thermique à volume constant** du fluide est définie par :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

La capacité thermique définie comme le rapport d'une grandeur extensive par une grandeur intensive est extensive et s'exprime en $J \cdot K^{-1}$. On lui associe, pour n moles d'une phase homogène de masse m et de masse molaire M , les grandeurs intensives (inscrites dans les tables thermodynamiques indépendamment de la quantité de manière prise en compte) :

- **Capacité thermique molaire à volume constant** : $C_{Vm} = \frac{C_V}{n}$.
- **Capacité thermique massique à volume constant** : $\bar{c}_v = \frac{C_V}{m} = \frac{C_{Vm}}{M}$.

Remarque

L'énergie interne molaire s'exprime en $J \cdot \text{mol}^{-1}$.
L'énergie interne massique s'exprime en $J \cdot \text{kg}^{-1}$.

Dans le cas du gaz parfait, l'énergie interne ne dépend que de la température :

$$C_V = \frac{dU}{dT}.$$

Pour le gaz parfait monoatomique : $C_V = \frac{dU_{\text{GPM}}}{dT} = \frac{3}{2}nR$.

Ainsi :

$$C_{V_m} = \frac{3}{2}R \approx 12,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

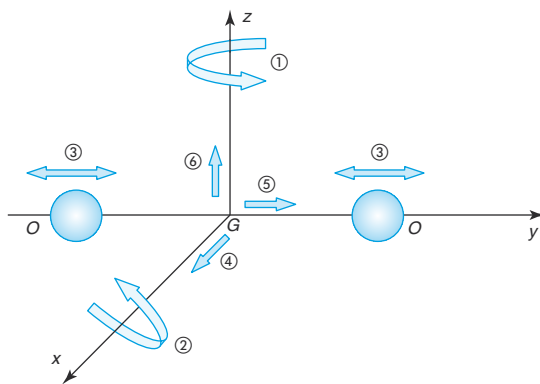
2.7. Le gaz parfait polyatomique

La plupart des gaz sont polyatomiques comme le dioxygène O_2 ou le diazote N_2 , molécules diatomiques constituants majoritaires de l'air.

2.7.1. Prise en compte du mouvement relatif

Fig. 7

Cas de la molécule de dioxygène O_2



L'hypothèse « ponctuel » est ici en défaut à cause du mouvement relatif (ou propre) constitué des rotations (①, ②) et de la vibration des atomes autour du centre de masse G de la molécule (③). Le point G est animé d'un mouvement de translation (④, ⑤, ⑥).

En supposant que le mouvement relatif n'influe pas sur la distribution des vitesses de translation $\vec{v}_G$, un raisonnement identique à celui réalisé dans le cas du gaz parfait monoatomique permet, par application du

théorème du centre de masse, d'obtenir une expression similaire de la pression cinétique :

$$P = \frac{1}{3}n^* m (v_G^*)^2$$

Commentaire :

Relativement au référentiel du laboratoire galiléen, le théorème du centre de masse ou de la quantité de mouvement est le principe fondamental de la dynamique appliqué au centre de masse G de la molécule affecté de toute sa masse m et soumis à la résultante des forces extérieures agissant sur la molécule :

$$m\vec{a}(G/\mathcal{R}_g) = \vec{F}_{\text{ext}}.$$

De l'équation d'état expérimentale, toujours valable dans le cas du gaz parfait polyatomique $PV = nRT$ se déduit facilement :

$$P = n^* k_B T$$

Ainsi l'expression de la vitesse quadratique reste la même :

$$v_G^* = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

Remarque

$$N_A \frac{n}{V} = n^* \text{ et } R = N_A k_B.$$

Il est intéressant de remarquer que la température du gaz parfait est liée à la distribution des vitesses de **translation** du centre de masse G de la molécule.

Finalement la seule différence entre le gaz parfait monoatomique et le gaz parfait polyatomique réside dans l'apparition de termes supplémentaires pour l'énergie interne.

2.7.2. Énergie interne

L'énergie cinétique des molécules est plus importante en raison des possibilités de rotation et de vibration des molécules :

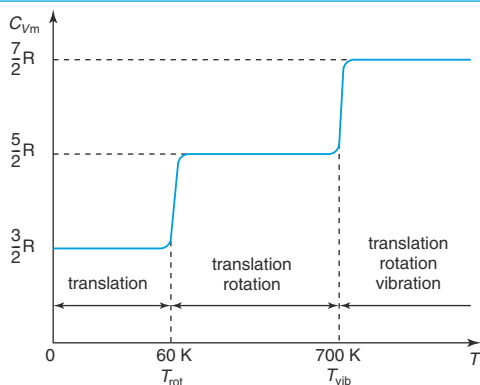
$$U_{\text{GPP}}(T) \geq \frac{3}{2}nRT$$

L'énergie potentielle d'interaction entre les molécules est nulle, seule l'énergie cinétique liée à l'agitation moléculaire intervient : cette énergie interne ne dépend que de la température et l'énergie interne molaire du gaz parfait polyatomique peut être mise sous la forme :

$$U_m(T) = \frac{U_{\text{GPP}}(T)}{n} = f(T)RT.$$

Pour bien comprendre, observons l'évolution en fonction de la température de la capacité thermique molaire de la molécule de dihydrogène H_2 obtenue expérimentalement :

Fig. 8



© Nathan, classe prépa

Remarque
Le principe d'équipartition de l'énergie associe, pour une mole, une énergie moyenne $\frac{1}{2}RT$ à chaque contribution quadratique.

- (i) Aux très basses températures l'énergie interne du gaz parfait polyatomique n'est due qu'aux mouvements de translation du centre de masse G de la molécule. Ce mouvement admet 3 degrés de liberté, soit 3 termes quadratiques de l'énergie cinétique de translation : aux très basses températures, le gaz parfait polyatomique ne diffère pas du gaz parfait monoatomique. L'énergie interne molaire est donc :

$$U_m(T) = \frac{3}{2}RT.$$

- (ii) À partir de 60 K, les mouvements de rotation (①, ②) de la molécule se libèrent alors que la vibration (③) est encore « gelée ». Il faut donc ajouter 2 degrés de liberté dans le mouvement de la molécule, soit 2 termes quadratiques supplémentaires de l'énergie. En conséquence du principe d'équipartition de l'énergie, l'énergie interne molaire est :

$$U_m(T) = \frac{3}{2}RT + 2 \times \frac{1}{2}RT = \frac{5}{2}RT.$$

Remarque

Pour un oscillateur harmonique à un degré de liberté, l'énergie présente deux termes quadratiques :

$$\frac{1}{2}m\dot{x}^2 \text{ et } \frac{1}{2}kx^2.$$

(iii) À partir de 700 K, la molécule se met à vibrer et cette vibration intervient à hauteur de $2 \times \frac{1}{2}RT$ sur l'énergie interne associée à une mole de gaz : $\frac{1}{2}RT$ pour l'énergie cinétique de translation et $\frac{1}{2}RT$ pour l'énergie potentielle de vibration. Ainsi :

$$U_m(T) = \frac{5}{2}RT + 2 \times \frac{1}{2}RT = \frac{7}{2}RT.$$

D'une façon générale, pour le gaz parfait polyatomique :

$$dU_{\text{GPP}} = C_V(T)dT$$

La capacité thermique à volume constant du gaz parfait polyatomique dépend de la température.

3 Les fluides réels

Les **gaz** et les **liquides** constituent les **fluides**.

Du point de vue thermodynamique, un fluide à l'équilibre peut être décrit par les trois variables d'état : la pression P , la température T et le volume V . Ces paramètres ne sont pas indépendants car ils sont reliés par l'équation d'état :

$$f(P, V, T) = 0.$$

Le gaz parfait est un modèle qui ne s'applique aux fluides réels que dans le domaine des faibles concentrations et, en dehors de ce domaine, on ne peut pas donner une expression exacte de l'équation d'état. Une approche expérimentale s'impose.

3.1. Les coefficients thermoélastiques

Pour accéder expérimentalement à l'équation d'état d'un fluide, il est nécessaire de fixer un paramètre d'état et de regarder la réponse d'un autre à une variation du troisième. Ces coefficients de réponse ou **coefficients thermoélastiques** traduisent les propriétés thermiques et mécaniques des fluides. Deux seulement suffisent pour obtenir l'équation d'état. Pour un fluide homogène soumis aux seules forces pressantes, il est difficile de maintenir le volume constant. Aussi, nous nous placerons successivement à pression et à température constantes.

3.1.1. Le coefficient de dilatation isobare

Il caractérise la variation du volume du fluide en fonction d'une modification de sa température à pression constante dans un domaine restreint d'évolution isobare.

Pour une transformation infinitésimale entre les états (T, V) et $(T + dT, V + dV)$ à P fixé, il se définit par la relation :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

C'est une grandeur intensive exprimée en K^{-1} et généralement positive :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha V > 0.$$

Remarques

- Une transformation isobare est une transformation au cours de laquelle la pression du système ne varie pas.

- La dilatation est l'augmentation du volume d'un corps sous l'action de la chaleur sans changement de nature de ce corps.

Remarque
Une transformation isotherme est une transformation au cours de laquelle la température du système ne varie pas.

Remarque
La compressibilité est la propriété qu'ont les corps à diminuer leur volume sous l'effet d'une pression.

Remarque
Le diagramme de Clapeyron massique (P, v) utilise les grandeurs intensives P et v , il est ainsi indépendant de la quantité de matière du fluide considéré.

Remarque
 P_{sat} est la pression de vapeur saturante.

Une augmentation de la température s'accompagne en général d'une dilatation, c'est-à-dire d'une augmentation du volume du fluide.

3.1.2. Le coefficient de compressibilité isotherme

Il est associé à la variation du volume du fluide en fonction d'une modification de la pression appliquée à température constante.

Pour une transformation infinitésimale entre les états (P, V) et $(P + dP, V + dV)$ à T fixé, il se définit par la relation :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

C'est une grandeur intensive exprimée en Pa^{-1} et généralement positive :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\chi_T V < 0.$$

Une augmentation de la pression s'accompagne d'une compression, c'est-à-dire d'une diminution du volume du fluide.

3.1.3. Comparaison des gaz et des liquides

Les gaz sont beaucoup moins denses (environ 1 000 fois moins) et beaucoup plus compressibles que les liquides dans les conditions usuelles de température et de pression. Retenons les ordres de grandeur suivants :

$$\chi_{T_{\text{gaz}}} = 1 \text{ bar}^{-1} = 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}; \quad \chi_{T_{\text{liquide}}} = 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}.$$

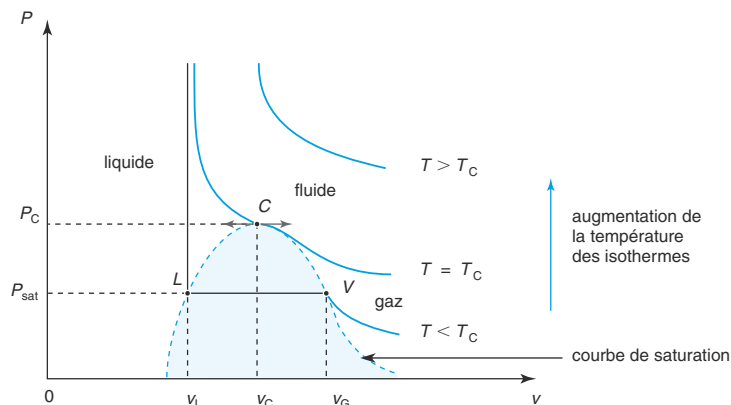
Nous considérerons que l'air est compressible et que l'eau ne l'est pas.

3.2. Le réseau des isothermes

3.2.1. Représentation de Clapeyron

Cette représentation permet de visualiser l'évolution de la pression P du fluide en fonction de son volume massique v pour une température T donnée : ces courbes sont les **isothermes d'Andrews**. Sur le même graphique, les isothermes obtenues correspondant à diverses températures définissent un réseau de courbes.

Fig. 9



Remarque
 V_m est le volume
molaire du gaz réel.

Le comportement du fluide est suivi en partant des grandes valeurs de v correspondant à l'état du gaz parfait et en comprimant lentement le gaz à température constante. La partie grisée du graphe correspond à la zone de coexistence liquide-gaz, elle est délimitée par la **courbe de saturation**. Deux cas se présentent en fonction des valeurs de T :

- (i) $T < T_C$: à partir d'une valeur v_G du volume, le gaz commence à se liquéfier. La poursuite de la compression permet à une partie de plus en plus importante du gaz de passer à l'état liquide, cette liquéfaction s'effectue à une pression P_{sat} constante : l'isotherme présente un palier de liquéfaction LK . En comprimant davantage le fluide en dessous de v_L , le fluide est entièrement sous forme liquide, la pression recommence à croître, très vite cette fois.
- (ii) $T > T_C$: la liquéfaction du gaz est impossible, c'est le domaine du fluide homogène. La pression du gaz croît indéfiniment sans singularité.

Le cas $T = T_C$ est un cas limite, l'isotherme critique présente un point d'inflexion à tangente horizontale en C . Le palier se réduit à un point :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_C} = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T_C} = 0$$

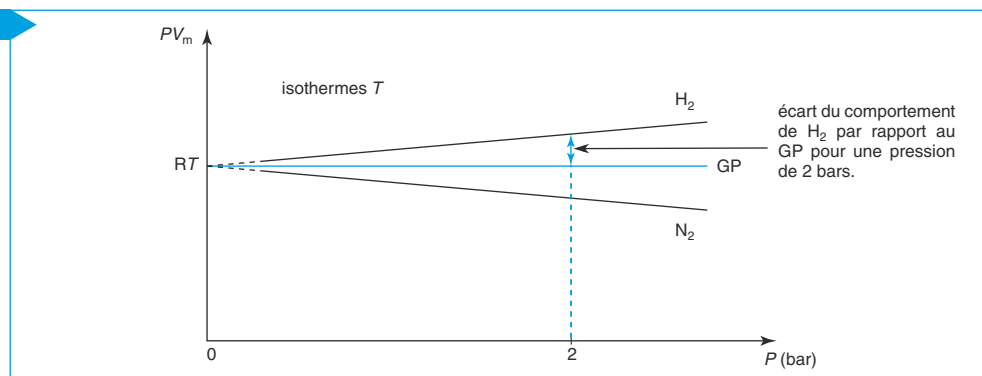
Pour pouvoir liquéfier un gaz, il faut le comprimer à une température inférieure à sa **température critique** T_C caractéristique du gaz considéré et le maintenir à basse température.

3.2.2. Représentation d'Amagat

Une isotherme d'Amagat représente le produit PV_m en fonction de P pour une température T donnée. Cette représentation permet de visualiser les écarts de comportement d'un gaz réel par rapport au gaz parfait : pour un gaz parfait, à température fixée, le produit PV_m est constant et les isothermes sont des droites parallèles à l'axe des pressions P .

• Domaine des très basses pressions

Fig. 10



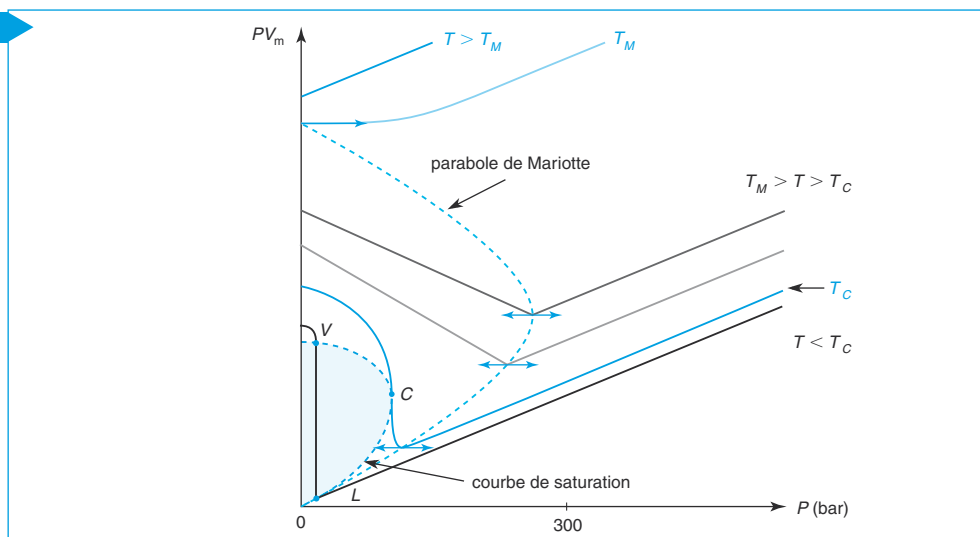
En coordonnées d'Amagat, le gaz parfait est représenté par des droites de pente nulle. Les ordonnées à l'origine des isothermes T coïncident et sont obtenues par extrapolation à $PV_m = RT$.

Cette représentation a l'avantage de considérer l'écart du comportement de ces gaz aux faibles pressions par rapport au gaz parfait. Le gaz parfait est le gaz idéal, limite du gaz réel lorsque la pression tend vers 0. Dans ce domaine de pression l'équation d'état d'un fluide réel peut se mettre sous la forme :

$$PV = nRT + \underbrace{A(T)P}_{\text{écart au gaz parfait}}$$

• Domaine des pressions élevées

Fig. 11



Propriétés du réseau des isothermes en représentation d'Amagat dans le cas d'un corps pur :

- (i) la partie grisée correspond à la zone de coexistence liquide-gaz ;
- (ii) T_C est la température critique, c'est la température de l'isotherme admettant au point d'inflexion C une tangente verticale ;
- (iii) $T < T_M$: l'isotherme présente un minimum du produit PV_m . Pour différentes températures, l'ensemble de ces minima constitue la parabole de Mariotte. Au voisinage de cette parabole, le produit PV_m varie peu : le fluide se comporte comme un gaz parfait.
- (iv) $T > T_M$: les isothermes sont des droites parallèles dont la pente positive est pratiquement égale à celles des isothermes de la phase liquide.
- (v) $T = T_M$: à la température de Mariotte T_M , l'isotherme présente un minimum à pression nulle.

© Nathan, classe prépa

3.3. Modèle du gaz réel de Van der Waals (1873)

Pour interpréter les propriétés de gaz réels obtenues expérimentalement, il n'y a pas de modèle unique. Van der Waals proposa en 1873 un modèle qui prend en compte de manière simplifiée les interactions intermoléculaires ignorées dans le cas du gaz parfait.

3.3.1. Équation d'état de Van der Waals

Équation d'état de Van der Waals pour n moles de gaz à l'équilibre thermodynamique :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Les constantes positives a et b sont caractéristiques du gaz réel.

• Interprétation

Examinons séparément les rôles des coefficients a et b .

- (i) Pour $a = 0$ et $b \neq 0$, l'équation d'état devient :

$$P(V - nb) = nRT.$$

Remarque

La mémorisation de l'équation d'état du gaz de Van der Waals n'est pas exigible.

Il s'agit de l'équation d'état d'un gaz parfait dont le volume accessible aux molécules serait $(V - nb)$. Le modèle de Van der Waals prend en compte le caractère non ponctuel des molécules et leur impossibilité à s'interpénétrer à cause du caractère répulsif de la force intermoléculaire à très courte distance. Les molécules se comportent comme des sphères dures de rayon r et b représente le **covolume**, c'est-à-dire le volume propre d'une mole de molécules occupant un espace inaccessible aux autres :

$$b = N_A \frac{4}{3} \pi r^3.$$

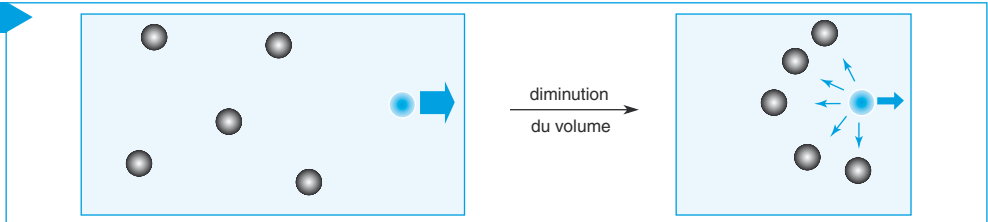
(ii) Pour $a \neq 0$ et $b = 0$, l'équation d'état devient :

$$\underbrace{P}_{\text{pression cinétique du gaz réel}} = \frac{nRT}{V} - \frac{n^2 a}{V^2} = \underbrace{\frac{nRT}{V}}_{P_c \text{ pression cinétique du gaz parfait}} + \underbrace{\left(-\frac{n^2 a}{V^2}\right)}_{P_m < 0 \text{ pression moléculaire}}$$

Le modèle de Van der Waals prend en compte des interactions attractives à grande distance entre les molécules : la pression cinétique exercée par le gaz sur les parois est plus faible car les molécules sont retenues par l'attraction des autres molécules à l'intérieur de l'enceinte. Tout se passe comme si s'ajoutait à la pression cinétique du gaz supposé parfait un terme de pression négatif, la **pression moléculaire** :

$$P_m = -\frac{n^2 a}{V^2}.$$

Fig. 12



© Nathan, classe prépa

Remarque

L'énergie potentielle d'interaction attractive est négative. Elle s'annule lorsque le volume tend vers l'infini, c'est-à-dire lorsque la distance moyenne entre deux molécules est trop grande pour qu'elles puissent interagir. Le gaz se comporte alors comme un gaz parfait.

3.3.2. Énergie interne

$$U(T, V) = \underbrace{\mathcal{E}_C^{\text{micro}}}_{\text{agitation moléculaire ou thermique}} + \underbrace{\mathcal{E}_{P, \text{int}}^{\text{micro}}}_{\text{interactions entre les particules}}$$

L'énergie interne U d'un gaz de Van der Waals à l'équilibre thermodynamique dépend de la température T , mais aussi du volume V à cause du terme d'interaction qui dépend de V . Son expression (admise) est :

$$U_{\text{VDW}}(T, V) = U_{\text{GP}}(T) - \frac{n^2 a}{V}$$

Écrivons la différentielle totale de la fonction d'état $U_{\text{VDW}}(T, V)$ associée au gaz de Van der Waals :

$$dU_{\text{VDW}} = \underbrace{\left(\frac{\partial U_{\text{VDW}}}{\partial T}\right)_V}_{C_V(T)} dT + \left(\frac{\partial U_{\text{VDW}}}{\partial V}\right)_T dV$$

Remarque

La mémorisation de l'expression de l'énergie interne du gaz de Van der Waals n'est pas exigible.

La variation de l'énergie interne est :

$$dU_{VDW} = C_V(T)dT + \frac{n^2 a}{V^2} dV$$

4 Les phases condensées

Une phase **condensée** est constituée d'un **liquide** (fluide très peu compressible) ou d'un **solide** (quasi incompressible). Dans les conditions usuelles de température et de pression et en prenant en compte le caractère quasi constant V_0 de la phase condensée, les coefficients thermoélastiques peuvent s'écrire :

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P; \quad \chi_T = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T.$$

4.1. Équation d'état

Une phase **condensée** est faiblement dilatable ($\alpha \approx 0$) et peu compressible ($\chi_T \approx 0$). L'existence de l'équation d'état permet de considérer que le volume V est fonction de T et de P .

Sa différentielle s'écrit :

$$dV = \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}_{\alpha V_0} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}_{-\chi_T V_0} dP.$$

Ainsi :

$$dV = V_0 (\underbrace{\alpha}_{\approx 0} dT - \underbrace{\chi_T}_{\approx 0} dP) \approx 0.$$

D'où l'équation d'état d'une phase condensée incompressible et indilatable :

$$V = V_0 = \text{cte}$$

4.2. Énergie interne

Dans les phases condensées les interactions sont très fortes mais le volume est quasi constant, la différentielle de son énergie interne $U(T, V)$ donne :

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}_{C_V} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}_{\neq 0} dV \approx C_V dT.$$

V étant constant, il n'est plus une variable d'état et l'énergie interne ne dépend (approximativement) que de la température. En conséquence on pourra simplement utiliser la relation approchée :

$$dU(T) \approx C_V(T) dT.$$

Il est aussi inutile de préciser l'indice V et on parlera de la **capacité thermique** C d'une phase condensée :

$$dU(T) \approx C(T) dT$$

Tableau récapitulatif

MODÈLE	ÉQUATION D'ÉTAT	ÉNERGIE INTERNE
Gaz parfait monoatomique	$PV = nRT$	$U(T) = \frac{3}{2}nRT$ et $C_V = \frac{3}{2}nR$
Gaz parfait polyatomique	$PV = nRT$	$dU(T) = C_V(T)dT$ et $C_V \geq \frac{3}{2}nR$
Gaz de Van der Waals	$\left(P + \frac{n^2a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$	$dU = C_V(T)dT + \frac{n^2a}{V^2}dV$
Liquide ou solide	$V = \text{cte}$	$dU(T) \approx C(T)dT$

1 – Enrichissement de l'uranium par effusion gazeuse

L'uranium naturel est constitué d'un mélange d'isotopes : il contient 0,711 % d'atomes de l'isotope ^{235}U , 99,283 % d'atomes de l'isotope ^{238}U et, en équilibre radioactif avec ce dernier, 0,006 % de l'isotope ^{234}U dont nous ne tiendrons pas compte dans ce problème. Leurs propriétés nucléaires sont différentes.

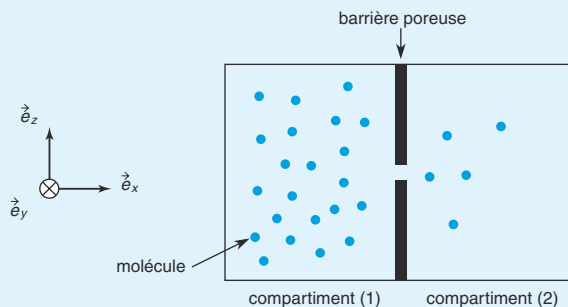
75 % de l'énergie électrique consommée en France provient de réacteurs nucléaires dont 90 % utilisent comme combustible un uranium dont la teneur de uranium 235 doit atteindre un seuil de 3 % à 5 %. En proportion insuffisante dans l'uranium naturel, il est nécessaire de l'enrichir en isotope 235.

L'enrichissement par effusion gazeuse est le premier procédé industriel de séparation isotopique. L'uranium est sous forme d'hexafluorure d'uranium gazeux constitué de molécules UF_6 qui contiennent les uns de l'uranium 235 et les autres de l'uranium 238 dont les masses molaires sont $M_5 = 349 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_8 = 352 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Le procédé met à profit cette faible différence de masse pour séparer sélectivement les molécules par passage au travers d'une paroi poreuse : les molécules d'hexafluorure d'uranium 235 plus légères et plus rapides que celles d'hexafluorure d'uranium 238 franchissent plus souvent la barrière et le gaz s'enrichit peu à peu en uranium 235. Le procédé est caractérisé par son facteur de séparation théorique :

$$\sqrt{\frac{M_8}{M_5}} = 1,0043.$$

Sa valeur proche de 1 indique que le ralentissement de l'uranium 238 est faible par rapport à l'uranium 235 de sorte que l'enrichissement au moyen d'une seule barrière est très insuffisant : il faut répéter l'opération un grand nombre de fois à travers une succession d'étages de diffusion pour obtenir de l'hexafluorure d'uranium riche d'uranium 235 dans la proportion souhaitée.

Le diffuseur est constitué de deux compartiments de même volume V et à la température constante T . Le compartiment (1) contient N_0 molécules de masses m d'un gaz parfait alors que le compartiment (2) est vide. À l'instant $t = 0$ un très petit orifice de surface S est percé entre les deux compartiments permettant ainsi le passage du gaz entre les compartiments (1) et (2) : c'est le phénomène d'effusion gazeuse.



L'espace est rapporté au trièdre de vecteurs unitaires $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ dont $\vec{e}_x$ est la normale au trou orientée vers le compartiment (2).

Afin d'obtenir un ordre de grandeur du phénomène, adoptons le modèle simplifié suivant :

- le trou est petit et l'air se détend lentement en restant au repos. Tout mouvement macroscopique est négligé,
- $N_1(t)$ et $N_2(t)$ représentent le nombre de molécules occupant de manière uniforme respectivement les compartiments (1) et (2),
- la température est la même dans les deux compartiments,
- les vitesses de toutes les molécules ne sont orientées que selon $\pm \vec{e}_x$, $\pm \vec{e}_y$ et $\pm \vec{e}_z$

avec une norme égale à la vitesse quadratique moyenne $v^* = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$ (k_B est la constante de Boltzmann),

- la répartition de ces 6 directions est isotrope et, statistiquement, seule la fraction $\frac{1}{6}$ des molécules se dirige suivant $\vec{e}_x$ avec une vitesse $v^* = v_x > 0$.

Partie A – Détente de Joule – Gay-Lussac

- 1 Exprimer le nombre $dN_{1 \rightarrow 2}$ de molécules du compartiment (1) traversant la surface S vers le compartiment (2) pendant la durée dt . Exprimer le nombre $dN_{2 \rightarrow 1}$ de molécules du compartiment (2) traversant, pendant la même durée dt , la surface S vers le compartiment (1).

En déduire $\frac{dN_1(t)}{dt}$ et $\frac{dN_2(t)}{dt}$ en fonction de $N_1(t)$, $N_2(t)$, S , v^* et V .

- 2 Établir les expressions de $N_1(t)$ et de $N_2(t)$ en fonction du nombre N_0 de molécules et d'une constante de temps τ caractéristique du phénomène d'effusion observé. En déduire l'écart $\Delta N(t)$ entre le nombre de molécules du compartiment (1) et le nombre de molécules du compartiment (2).
- 3 Chaque compartiment est de volume $V = 32 \text{ L}$ et le gaz utilisé est UF_6 dont la masse molaire est $M = 352 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Calculer τ dans le cas où l'effusion s'effectue à 130°C au travers d'un orifice cylindrique de diamètres successifs $d = 10 \text{ cm}$, $d = 1 \text{ mm}$, $d = 1 \text{ } \mu\text{m}$. Conclure.
- 4 La pression qui règne dans le compartiment (1) à l'instant $t = 0$ étant P_0 , déterminer les évolutions au cours du temps des pressions $P_1(t)$ et $P_2(t)$ dans chacun des deux compartiments. Préciser l'état d'équilibre final du gaz.

Partie B – Enrichissement de l'uranium

Le compartiment (1) contient à l'instant $t = 0$ deux gaz $^{235}\text{UF}_6$ et $^{238}\text{UF}_6$ de masses molaires et de densités moléculaires M_5 , n_5^* et M_8 , n_8^* .

- 5 Déterminer le flux Φ de particules à travers un orifice de faible surface S , c'est-à-dire le nombre de molécules de gaz transféré du compartiment (1) vers le compartiment (2) par cet orifice en une seconde. Vous l'exprimerez en fonction de N_0 , V , S et v^* puis en fonction de S , T , R , de la masse molaire M et de la densité moléculaire initiale n_0^* du gaz introduit dans l'enceinte.
- 6 Calculer le rapport des temps d'effusion $\frac{\tau_8}{\tau_5}$. Commenter ce résultat en expliquant brièvement la méthode de séparation des isotopes 235 et 238 de l'uranium par effusion gazeuse.

Donnée :

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

résolution méthodique

Partie A

Il faut prendre en compte d'une part les molécules du compartiment (1) qui se déplacent suivant $\vec{e}_x$ pour traverser l'orifice de surface S et d'autre part les molécules du compartiment (2) qui se déplacent suivant $-\vec{e}_x$ pour traverser l'orifice en sens inverse.

Hypothèses simplificatrices adoptées :

(i) il n'y a pas de mouvement macroscopique, la densité moléculaire ou nombre de molécules par unité de volume est la même en tout point de chaque compartiment :

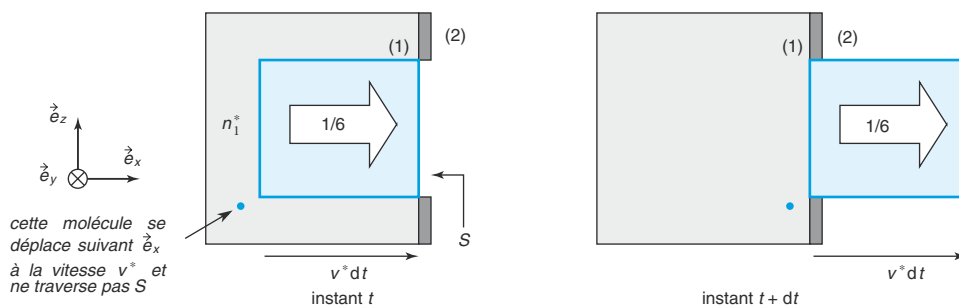
- dans le compartiment (1) $n_1^*(t) = \frac{N_1(t)}{V}$,

- dans le compartiment (2) $n_2^*(t) = \frac{N_2(t)}{V}$;

(ii) chaque molécule a une vitesse dont la norme est égale à la vitesse quadratique moyenne v^* ;

(iii) les molécules se déplacent exclusivement sur trois axes orthogonaux, seule la fraction $\frac{1}{6}$ des molécules se dirige selon $\vec{e}_x$ alors que $\frac{1}{6}$ des molécules se dirigent selon $-\vec{e}_x$.

1 • Passage des molécules du compartiment (1) vers le compartiment (2) :



Entre les instants t et $t + dt$, seule la fraction $\frac{1}{6}$ des molécules qui occupent à l'instant t le volume $v^* dt S$ du compartiment (1) traverse la surface S . Le nombre $n_1^*(t)$ de molécules qui occupent à l'instant t une unité de volume du compartiment (1) est égal à :

$$n_1^*(t) = \frac{N_1(t)}{V}.$$

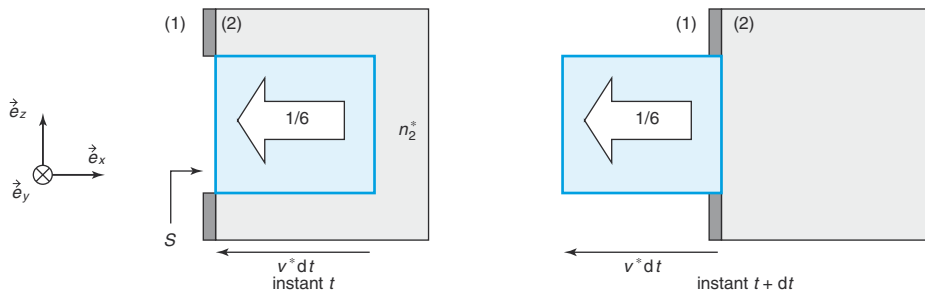
Le nombre $dN_{1 \rightarrow 2}$ des molécules passant pendant la durée dt de (1) vers (2) est donc :

$$dN_{1 \rightarrow 2} = \frac{1}{6} n_1^* v^* dt S = \frac{1}{6} \frac{N_1}{V} v^* dt S.$$

Ainsi :

$$\frac{dN_{1 \rightarrow 2}(t)}{dt} = \frac{1}{6} \frac{N_1(t)}{V} v^* S$$

- Passage des molécules du compartiment (2) vers le compartiment (1) :



Les molécules du compartiment (2) étant à l'instant t uniformément réparties, la densité particulière des molécules en tout point de ce compartiment est :

$$n_2^*(t) = \frac{N_2(t)}{V}.$$

Un raisonnement identique au précédent permet d'accéder au nombre de molécules passant de (2) vers (1) pendant la durée dt :

$$dN_{2 \rightarrow 1} = \frac{1}{6} n_2^* v^* dt S = \frac{1}{6} \frac{N_2(t)}{V} v^* dt S.$$

Ainsi :

$$\frac{dN_{2 \rightarrow 1}(t)}{dt} = \frac{1}{6} \frac{N_2(t)}{V} v^* S$$

Une contrainte de ce phénomène d'effusion est que le nombre total de molécules occupant l'ensemble des deux compartiments est constant et égal à N_0 .

Le nombre total de molécules occupant les deux compartiments se conserve :

$$N_1(t) + N_2(t) = N_0.$$

En dérivant cette expression par rapport au temps, nous obtenons :

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = - \frac{dN_2(t)}{dt}.$$

L'augmentation $dN_1(t)$ du nombre de molécules du compartiment (1) est due d'une part aux molécules qui entrent de (2) vers (1) et d'autre part à celles qui sortent de (1) vers (2) :

$$dN_1(t) = dN_{2 \rightarrow 1}(t) - dN_{1 \rightarrow 2}(t).$$

En divisant cette expression par dt , il vient :

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = \frac{dN_{2 \rightarrow 1}(t)}{dt} - \frac{dN_{1 \rightarrow 2}(t)}{dt} = \frac{1}{6} \frac{v^*}{V} S [N_2(t) - N_1(t)] = - \frac{dN_2(t)}{dt}$$

2

Pour établir et résoudre l'équation différentielle décrivant l'évolution de N_1 au cours du temps ; rappelons que $N_2(t) = N_0 - N_1(t)$.

L'équation devient :

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = \frac{1}{6V} S \left[\underbrace{N_2(t)}_{N_0 - N_1(t)} - N_1(t) \right] = \frac{1}{6V} S [N_0(t) - 2N_1(t)].$$

D'où l'équation différentielle sous la forme canonique :

$$\frac{dN_1(t)}{dt} + \frac{v^* S}{3V} N_1(t) = \frac{v^* S}{6V} N_0.$$

Équation que l'on peut écrire :

$$\frac{dN_1(t)}{dt} + \frac{N_1(t)}{\frac{3V}{v^* S}} = \frac{N_0}{2 \frac{3V}{v^* S}}.$$

Son analyse dimensionnelle fait apparaître une constante de temps caractéristique du phénomène d'effusion :

$$\tau = \frac{3V}{v^* S} = \frac{V}{S} \sqrt{\frac{3m}{k_B T}}$$

Commentaires :

(i) Le temps de relaxation du phénomène d'effusion est inversement proportionnel à la surface S de l'orifice.

(ii) Le temps de relaxation varie en $\frac{1}{\sqrt{T}}$.

Ainsi :

$$\frac{dN_1(t)}{dt} + \frac{N_1(t)}{\tau} = \frac{N_0}{2\tau}.$$

La solution générale de l'équation différentielle s'écrit : $N_1(t) = N_{1H}(t) + N_{1\text{éq}}$.

• $N_{1H}(t)$ est la *solution générale* de l'équation *sans* second membre (ou équation *homogène associée*).

$$\frac{dN_1(t)}{dt} + \frac{N_1(t)}{\tau} = 0 \Rightarrow N_{1H}(t) = A e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

• $N_{1\text{éq}}$ est une *solution particulière* de l'équation *complète*. C'est la spécificité du second membre qui permet d'obtenir directement la solution particulière. Le second membre étant indépendant du temps, la solution particulière correspond à l'équilibre macroscopique : les molécules sont également réparties dans les deux compartiments.

$$\underbrace{\frac{dN_{1\text{éq}}}{dt}}_0 + \frac{N_{1\text{éq}}}{\tau} = \frac{N_0}{2\tau}.$$

L'équilibre chimique entre les deux compartiments se caractérise par une répartition uniforme des molécules :

$$N_{1\text{éq}} = N_{2\text{éq}} = \frac{N_0}{2}$$

La constante A qui intervient dans l'expression de $N_{1H}(t)$ doit être déterminée en appliquant la condition initiale à la **solution générale complète** $N_1(t) = N_{1H}(t) + N_{1\text{éq}}$.

$$N_1(t) = A e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{N_0}{2}.$$

Condition initiale : $N_1(0) = N_0$.

À l'instant initial, toutes les molécules sont dans le compartiment (1), alors que le compartiment (2) est vide.

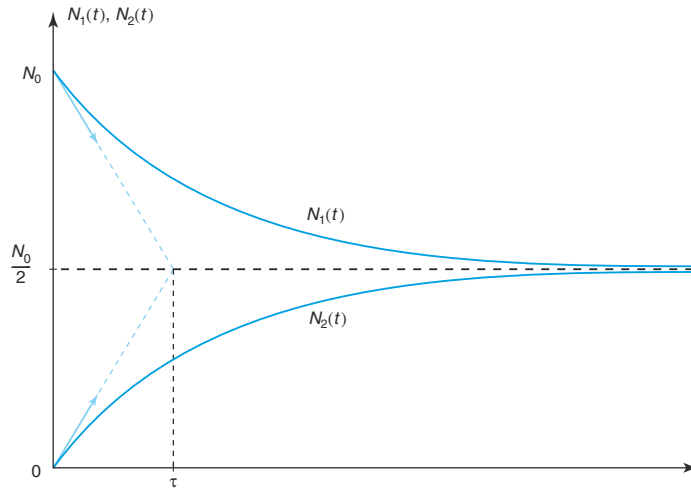
Ainsi $A = \frac{N_0}{2}$ et

$$N_1(t) = \frac{N_0}{2} \left[1 + e^{-\frac{t}{\tau}} \right]$$

L'évolution au cours du temps du nombre de molécules contenues dans le compartiment (2) s'obtient immédiatement :

$$N_2(t) = N_0 - N_1(t) = \frac{N_0}{2} \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right]$$

Évolution de N_1 et de N_2 au cours du temps :



En conséquence, l'écart $\Delta N(t)$ entre le nombre de molécules du compartiment (1) et le nombre de molécules du compartiment (2) est :

$$\Delta N(t) = N_1(t) - N_2(t) = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Commentaires :

- (i) Lorsque $t \gg \tau$, l'équilibre chimique est atteint et la répartition des molécules est identique dans les deux compartiments :

$$\lim_{t \gg \tau} \Delta N(t) = 0 \quad \text{et} \quad \lim_{t \gg \tau} N_1(t) = \lim_{t \gg \tau} N_2(t) = \frac{N_0}{2}.$$

- (ii) Pour $t = 3\tau$, $\frac{\Delta N}{N_0} = e^{-3} = 5\%$: le système est à 5 % de l'équilibre chimique.

- (iii) Pour $t = 5\tau$, $\frac{\Delta N}{N_0} = e^{-5} = 0,67\%$: le système est à moins de 1 % de l'équilibre chimique.



Considérons l'influence de la surface de l'orifice sur le temps de relaxation du phénomène d'effusion.

En remarquant que le facteur permettant de passer de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique est le nombre d'Avogadro N_A :

$$\begin{cases} R = N_A k_B \\ M = N_A m \end{cases}$$

Le temps de relaxation s'écrit ainsi :

$$\tau = \frac{V}{S} \sqrt{\frac{3m}{k_B T}} = \frac{V}{S} \sqrt{\frac{3M}{RT}}.$$

Puisque la surface S de l'ouverture circulaire est $S = \pi \frac{d^2}{4}$: $\tau = \frac{4\sqrt{3}V}{\pi d^2} \sqrt{\frac{M}{RT}}.$

Les applications numériques donnent :

d	10 cm	1 mm	1 μ m
τ	72,3 ms	12 min	23 ans

Si cette surface est très faible, le phénomène est très lent et l'effusion s'effectue par une succession d'états d'équilibre infiniment voisins. Si la cloison séparatrice disparaît brutalement, l'équilibre chimique est atteint instantanément.

Dans le cas de l'enrichissement de l'uranium par effusion gazeuse, les pores de la cloison séparatrice sont de dimension très faible, l'effusion par un pore est infiniment lente mais il y a une infinité de pores répartis sur la paroi poreuse.

4

Si l'orifice est de dimension suffisamment faible, l'effusion est très lente et les gaz de chaque compartiment sont dans un état proche de l'équilibre thermodynamique. Les variables d'état sont alors définies et l'on peut écrire pour les compartiments (1) et (2) l'équation d'état du gaz supposé parfait.

Pour chaque compartiment, l'équation d'état des gaz supposés parfaits s'écrit à l'échelle microscopique :

$$\begin{cases} P_1(t) = n_1^*(t) k_B T = \frac{N_1(t)}{V} k_B T = \frac{N_0 k_B T}{2V} \left[1 + e^{-\frac{t}{\tau}} \right] \\ P_2(t) = n_2^*(t) k_B T = \frac{N_2(t)}{V} k_B T = \frac{N_0 k_B T}{2V} \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right] \end{cases}$$

En observant que la pression initiale du compartiment (1) est :

$$P_0 = P_1(t=0) = n_1^*(0) k_B T = \frac{N_0}{V} k_B T$$

il vient :

$$\begin{cases} P_1(t) = \frac{P_0}{2} \left[1 + e^{-\frac{t}{\tau}} \right] \\ P_2(t) = \frac{P_0}{2} \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right] \end{cases}$$

L'écart $\Delta P(t)$ entre les pressions est :

$$\Delta P(t) = P_1(t) - P_2(t) = P_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Commentaires :

- (i) Lorsque $t \gg \tau$, l'équilibre mécanique est atteint et les pressions sont identiques dans les deux compartiments :

$$\lim_{t \gg \tau} \Delta P(t) = 0 \quad \text{et} \quad \lim_{t \gg \tau} P_1(t) = \lim_{t \gg \tau} P_2(t) = \frac{P_0}{2}.$$

- (ii) Le temps de relaxation de l'équilibre mécanique est identique au temps de relaxation de l'équilibre chimique. Puisque les deux compartiments sont à l'équilibre thermique à la température T , ce temps de relaxation caractérise la durée d'accès du système à l'équilibre thermodynamique.

- (iii) L'équilibre thermodynamique correspond à une répartition uniforme des grandeurs intensives : n^* , P et T .

Partie B

5

Dans le cas d'un pore dont le diamètre est très petit, le temps de relaxation a une valeur extrêmement faible et nous l'avons vu, il est de l'ordre de plusieurs années ! Pendant la durée de l'expérimentation, nous pourrions supposer que $t \ll \tau$, ainsi :

$$e^{-\frac{t}{\tau}} \approx 1.$$

Le flux Φ des particules à travers un orifice de surface S , au passage du compartiment (1) vers le compartiment (2) est défini par :

$$\Phi = -\frac{dN_1(t)}{dt} = \frac{dN_2(t)}{dt} > 0.$$

En dérivant l'expression $N_1(t) = \frac{N_0}{2} \left[1 + e^{-\frac{t}{\tau}} \right]$, il vient :

$$\Phi = \frac{N_0}{2\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

Pour un pore de diamètre très faible, le temps de relaxation est très long, à l'échelle temporelle de l'expérience, nous pouvons très raisonnablement supposer : $t \ll \tau$ et $e^{-\frac{t}{\tau}} \approx 1$.

Ainsi :

$$\Phi = \frac{N_0}{2\tau} = \frac{1}{6} \frac{N_0}{V} S v^* = \frac{1}{6} n_0^* S \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

6

Exprimons les temps caractéristiques du phénomène d'effusion dans le cas des deux isotopes de l'uranium :

$$\tau_8 = \frac{V}{S} \sqrt{\frac{3M_8}{RT}} \quad \tau_5 = \frac{V}{S} \sqrt{\frac{3M_5}{RT}}.$$

Ce qui correspond à un rapport :

$$\frac{\tau_8}{\tau_5} = \sqrt{\frac{M_8}{M_5}} = 1,004 \, 3$$

L'effusion de $^{235}\text{UF}_6$ est plus rapide que l'effusion de $^{238}\text{UF}_6$, le compartiment (2) va s'enrichir plus vite en isotope 235 à condition d'évacuer le gaz du second compartiment.

en conclusion

Dans le modèle adopté, l'influence du champ de pesanteur sur la répartition des molécules du gaz est négligée ; la pression est la même en tout point du fluide.

2 – Équation d'état de l'eau et stockage des fluides

L'eau, comme tous les fluides, est peu compressible. Mais si l'eau était rigoureusement incompressible, le niveau de la surface des océans serait plus élevé de 30 m. Cet exercice cherche à préciser l'approximation que représente le modèle du fluide incompressible et pose le problème de la sécurité du stockage des fluides.

L'eau sous forme liquide est caractérisée, dans un domaine restreint de température et de pression autour d'un état particulier 0 pour lequel $P_0 = 1 \text{ bar}$, $T_0 = 293 \text{ K}$ et $V_0 = 1 \text{ L}$, par les coefficients de dilatation isobare et de compressibilité isotherme supposés constants : $\alpha = 3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ et $\chi_T = 3 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$.

- 1 Montrer, en exploitant le caractère constant des coefficients thermoélastiques, que l'équation d'état $V(P, T)$ de l'eau liquide est :

$$\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = \alpha(T - T_0) - \chi_T(P - P_0).$$

- 2 Quelle équation d'état particulière retrouve-t-on pour des valeurs de α et χ_T nulles ?
- 3 Comparer les valeurs des coefficients α et χ_T à celles correspondant à l'air, gaz supposé parfait, dans le même état caractérisé par la température T_0 et la pression P_0 . Ces résultats vous semblent-ils raisonnables ?
- 4 Calculer le volume de cet échantillon d'eau pour $T = T_0$ sous une pression de 1 000 bar ; en déduire la validité de l'approximation du fluide incompressible dans le cas de l'eau liquide.
- 5 Le liquide est enfermé dans une bouteille métallique de volume V_0 constant. Par suite d'un incendie, la température augmente de 400 °C. Calculer la pression P_1 dans le récipient et commenter. Reprendre ces calculs dans le cas d'un gaz supposé parfait. Que peut-on en déduire quant au stockage des fluides ?

résolution méthodique

1

Pour résoudre un problème de thermodynamique à l'échelle macroscopique, il est nécessaire de préciser :

[1] **le système étudié,**

[2] **l'ensemble des variables d'état nécessaires pour caractériser l'état d'équilibre du système.**

- Si les variables d'état sont au nombre de N , l'existence d'une équation d'état implique une description du système par $N - 1$ variables indépendantes.
- Le choix des variables utiles est inspiré des données du problème.

Le système étudié est un échantillon d'eau liquide.

Celui-ci est décrit par les variables d'état T , P et V .

L'existence de l'équation d'état recherchée permet d'exprimer une variable en fonction des deux autres.

Observons les données du problème :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T.$$

Avec le coefficient de dilatation isobare est analysé le comportement du volume V de l'échantillon lorsque l'on modifie sa température à pression constante.

Avec le coefficient de compressibilité isotherme est analysé le comportement du volume V de l'échantillon lorsqu'on le comprime à température constante.

C'est la variation du volume en fonction de T et P qui est considérée : V est une fonction des variables d'état indépendantes T et P .

$$V(T, P)$$

Pour une modification des contraintes extérieures de (T, P) à $(T + dT, P + dP)$, la variation du volume est :

$$dV(T, P) = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP.$$

Puisque $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha V$ et $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -V\chi_T$, cette différentielle totale devient :

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - \chi_T dP.$$

En considérant les états d'équilibre initial ① $[V_0(T_0, P_0), T_0, P_0]$ et final ② $[V(T, P), T, P]$, l'intégration donne :

$$\begin{aligned} \int_{①}^{②} \frac{dV}{V} &= \int_{①}^{②} [\alpha dT - \chi_T dP] = \int_{①}^{②} \alpha dT - \int_{①}^{②} \chi_T dP \\ &= \underbrace{\alpha}_{\text{constant}} \int_{①}^{②} dT - \underbrace{\chi_T}_{\text{constant}} \int_{①}^{②} dP. \\ \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} &= \alpha \int_{T_0}^T dT - \chi_T \int_{P_0}^P dP. \end{aligned}$$

En conséquence :

$$\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = \alpha(T - T_0) - \chi_T(P - P_0) \quad (1)$$

2

Un coefficient de dilatation à pression constante nul correspond à un échantillon indilatable, un coefficient de compressibilité isotherme nul est associé à un échantillon incompressible. Cette question permet d'accéder à l'équation d'état d'une phase condensée supposée indilatable et incompressible.

Si $\alpha = 0$ et $\chi_T = 0$, alors $\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = 0$. L'équation d'état devient ainsi :

$$V = V_0$$

C'est l'équation d'état de l'échantillon d'une phase condensée incompressible et indilatable.

3

Le coefficient de dilatation à pression constante et le coefficient de compressibilité isotherme d'une phase homogène permettent d'évaluer ses caractères de dilatabilité et de compressibilité. Cette question permet de comparer les propriétés thermoélastiques de l'eau avec celles de l'air, gaz supposé parfait.

Le système est constitué de n moles d'un gaz parfait occupant un volume V , dans les conditions de température et de pression (T, P) . Son équation d'état est :

$$PV = nRT.$$

R est la constante des gaz parfaits.

Le volume V de ce gaz est une fonction de T et de P :

$$V(T, P) = \frac{nRT}{P}.$$

Pour obtenir le coefficient thermoélastique α , effectuons les calculs suivants :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{nRT}{P}\right]\right)_{P \leftarrow \text{variable maintenue constante dans la dérivation}} = \frac{nR}{P} \frac{dT}{dT} = \frac{nR}{P}.$$

Ainsi :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{PV} = \frac{1}{T}.$$

À la température T_0 :

$$\alpha_{GP}(T_0) = \frac{1}{T_0} = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

Pour obtenir le coefficient thermoélastique χ_T :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial P}\left[\frac{nRT}{P}\right]\right)_{T \leftarrow \text{variable maintenue constante dans la dérivation}} = nRT \frac{d}{dP}\left(\frac{1}{P}\right) = -\frac{nRT}{P^2}.$$

Ainsi :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{nRT}{VP^2} = \underbrace{\frac{nRT}{VP}}_1 \frac{1}{P} = \frac{1}{P}.$$

À la pression P_0 :

$$\chi_{TGP}(P_0) = \frac{1}{P_0} = 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$$

Dans les conditions usuelles, l'air (1 000 fois moins dense que l'eau) est environ 10 fois plus dilatable et 10^5 fois plus compressible que l'eau liquide. Ceci s'explique par une distance intermoléculaire plus grande dans le cas de l'air plus sensible que l'eau aux modifications de température et de pression.

On pourra considérer que l'air est compressible mais que l'eau ne l'est pas.

4

C'est précisément la propriété d'incompressibilité de l'eau que nous allons considérer maintenant. La température est fixée à T_0 et le volume ne dépend plus que de la pression, V est une fonction de la seule variable P .

En partant de l'équation d'état (1) déterminée en 1. et en faisant $T = T_0$, on obtient :

$$\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = -\chi_T(P - P_0) = -\chi_T \Delta P.$$

Ainsi :

$$\ln\left(\frac{V_0 + \Delta V}{V_0}\right) = \ln\left(1 + \frac{\Delta V}{V_0}\right) = -\chi_T \Delta P.$$

Avec l'hypothèse d'une faible compressibilité de l'eau $\frac{\Delta V}{V_0} \ll 1$, le développement limité au premier ordre donne :

$$\frac{\Delta V}{V_0} \approx -\chi_T \Delta P \approx 3 \%$$

Pour une augmentation de pression considérable, le volume de l'eau ne diminue que de 3 %, l'eau liquide est très peu compressible. L'hypothèse de faible compressibilité de l'eau est vérifiée à l'issue du raisonnement.

5

Le volume est maintenant constant. Cette contrainte imposée à la frontière métallique du système réduit encore le nombre de variables indépendantes et implique une dépendance de la pression avec la seule température.

Repartons à nouveau de l'expression :

$$\underbrace{\frac{dV}{V}}_{\approx 0} = \alpha dT - \chi_T dP.$$

En conséquence :

$$dP = \frac{\alpha}{\chi_T} dT.$$

Intégration :

$$\int_{P_0}^{P_0 + \Delta P} dP = \int_{T_0}^{T_0 + \Delta T} \frac{\alpha}{\chi_T} dT = \underbrace{\frac{\alpha}{\chi_T}}_{\text{constant}} \int_{T_0}^{T_0 + \Delta T} dT.$$

L'augmentation de pression est proportionnelle à l'augmentation de température et le coefficient de proportionnalité est élevé.

$$\Delta P = \frac{\alpha}{\chi_T} \Delta T \quad \frac{\alpha}{\chi_T} = 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1} = 10 \text{ bar} \cdot \text{K}^{-1}$$

Une augmentation de température de 400 °C provoque une surpression considérable dans la bouteille de 4 000 bar (4 000 fois la pression atmosphérique) qui risque fort d'exploser.

À partir de l'équation d'état du gaz parfait on peut écrire :

(i) État initial : $P_0 V_0 = n R T_0$.

(ii) État final : $(P_0 + \Delta P) V_0 = n R (T_0 + \Delta T)$.

Le rapport de ces deux équations donne :

$$\Delta P = \frac{P_0}{T_0} \Delta T$$

Le facteur de proportionnalité est faible :

$$\frac{P_0}{T_0} = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ bar} \cdot \text{K}^{-1}$$

Une augmentation de température de 400° C provoque une surpression supportable par la bouteille métallique de 1,3 bar. Il est donc moins dangereux de stocker un gaz en bouteille que de stocker un liquide.

en conclusion

Dans cet exercice, comme dans le précédent, le champ de pesanteur est négligé. Le chapitre suivant pose le problème de l'influence du champ de pesanteur sur la répartition de la pression au sein d'un fluide. Celui-ci sera compressible dans le cas de l'air ou incompressible dans le cas de l'eau avec une bonne approximation.

Statique des fluides

1 Fluide au repos

1.1. Le cadre de la statique des fluides

La mécanique des fluides néglige la structure moléculaire qui échappe à notre observation, elle ne s'intéresse pas au mouvement des molécules de manière détaillée : c'est le point de vue macroscopique qui est adopté.

Le fluide est décrit par des variables d'état intensives comme la densité particulaire $n^*(M)$, la masse volumique $\rho(M)$, la pression $P(M)$, la température $T(M)$... Pour cela, le fluide est « découpé » par la pensée en éléments de fluide ou **particules fluides** centrés en chaque point M du fluide et de volume mésoscopique $d\tau(M)$. Les variables intensives sont définies localement et calculées sur ces volumes élémentaires, elles varient continûment au sein du fluide : le fluide est un milieu continu.

Pour établir l'expression de la pression cinétique d'un gaz parfait monoatomique, nous avons supposé que le système thermodynamique à l'équilibre n'était soumis à aucun champ de force extérieur. La pression obtenue était uniforme. Dans le cadre de la **statique** des fluides, le fluide est au repos dans le référentiel d'étude galiléen mais, cette fois-ci, **en présence d'un champ de force extérieur**. L'objet de ce chapitre est l'étude de l'influence du champ de pesanteur sur la répartition de la pression au sein du système thermodynamique à l'équilibre qui sera successivement :

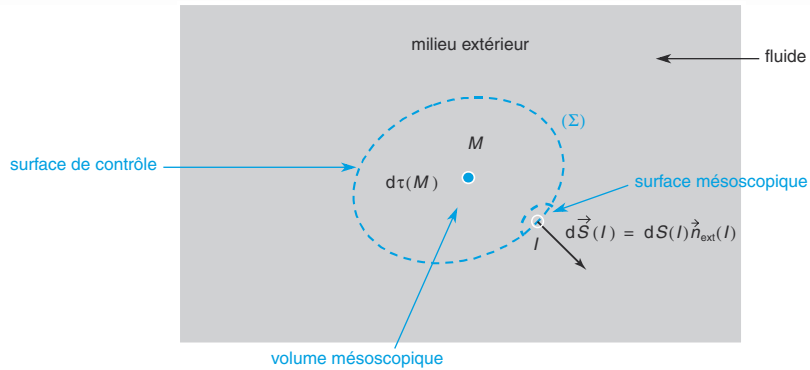
- (i) un fluide homogène incompressible, c'est le cas de l'eau,
- (ii) un fluide homogène compressible, c'est le cas de l'air atmosphérique.

Le champ de pesanteur terrestre est supposé uniforme et d'intensité g .

1.2. Champs de forces dans un fluide au repos

Isolons par la pensée un système mésoscopique de volume $d\tau(M)$, délimité par une surface de contrôle (Σ) autour d'un point M du fluide.

Fig. 1



Remarque
Le vecteur unitaire $\vec{n}_{\text{ext}}(I)$ est normal à l'interface entre le système et le milieu extérieur et dirigé du système vers le milieu extérieur. C'est la convention d'orientation des surfaces fermées.

Le milieu extérieur exerce sur le système deux types de forces :

- (i) les **forces volumiques** qui modélisent les actions à distance ou interactions à longue portée exercées par la matière éloignée de (Σ) ; ces forces s'exercent en chaque point M du volume du système et sont caractérisées par la **densité volumique de force** $\vec{f}_V(M)$ dont l'intensité est exprimée en $\text{N} \cdot \text{m}^{-3}$;
- (ii) les **forces surfaciques** qui modélisent les actions à courte portée exercées par la matière située au voisinage immédiat de la surface de contrôle (Σ) ; ces forces de contact s'exercent en chaque point I de la surface du système et sont caractérisées par la **densité surfacique de force** ou **contrainte** $\vec{f}_S(I)$ dont l'intensité est exprimée en $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$.

1.2.1. Les forces volumiques

La force élémentaire qui s'exerce sur le volume mésoscopique $d\tau(M)$ est proportionnelle à l'élément de volume :

$$d\vec{F}_V(M) = \vec{f}_V(M)d\tau.$$

L'élément de volume $d\tau(M)$ de masse volumique $\rho(M)$ a une masse :

$$dm(M) = \rho(M)d\tau(M).$$

Il est soumis :

- (i) à la force élémentaire de pesanteur :

$$d\vec{F}_V^{\text{pes}}(M) = dm(M)\vec{g} = \rho(M)\vec{g}d\tau(M) ;$$

- (ii) à la force d'inertie d'entraînement si le fluide est à l'équilibre dans un référentiel d'étude non galiléen :

$$d\vec{F}_V^{\text{ent}}(M) = -dm(M)\vec{a}_{\text{ent}}(M) = -\rho(M)\vec{a}_{\text{ent}}(M)d\tau(M).$$

Ainsi, les forces volumiques de pesanteur et d'entraînement s'écrivent successivement :

$$\begin{aligned} \vec{f}_V^{\text{pes}}(M) &= \rho(M)\vec{g} \\ \vec{f}_V^{\text{ent}}(M) &= -\rho(M)\vec{a}_{\text{ent}}(M) \end{aligned}$$

1.2.2. Les forces surfaciques : contraintes dans un milieu continu

La force élémentaire qui s'exerce sur l'élément de surface mésoscopique d'aire $dS(I)$ est proportionnelle à l'élément de surface :

$$d\vec{F}_S(I) = \vec{f}_S(I)dS(I).$$

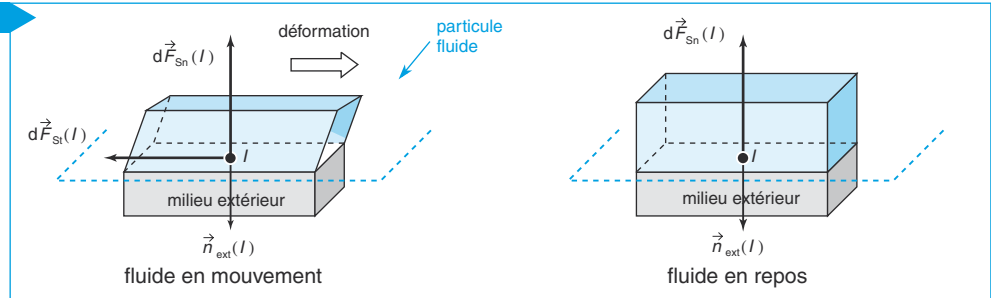
Remarque
La force d'inertie de Coriolis ne joue aucun rôle en statique des fluides. Elle n'intervient que si le fluide est en mouvement dans un référentiel d'étude non galiléen.

Les actions de contact exercées par le milieu fluide extérieur se décomposent en une composante normale, la **force de pression**, et une composante tangentielle, la **force de viscosité**. La force de viscosité est une force de frottement qui s'oppose au glissement des couches de fluide les unes sur les autres et travaille lorsque le fluide change de forme. Ainsi, le fluide est un milieu continu, mais aussi déformable lorsque lui sont appliquées des contraintes tangentielles.

Lorsque le fluide est en mouvement :

$$d\vec{F}_S(I) = \underbrace{d\vec{F}_{Sn}(I)}_{\text{force de pression}} + \underbrace{d\vec{F}_{St}(I)}_{\text{force de viscosité}} = \underbrace{\vec{f}_{Sn}(I)}_{\text{contrainte normale}} dS(I) + \underbrace{\vec{f}_{St}(I)}_{\text{contrainte tangentielle}} dS(I) = \underbrace{\vec{f}_S(I)}_{\text{contrainte}} dS(I).$$

Fig. 2



La contrainte $\vec{f}_S(I)$ se décompose en une **contrainte normale** $\vec{f}_{Sn}(I)$ et une **contrainte tangentielle** $\vec{f}_{St}(I)$ quand le fluide est en mouvement :

$$\vec{f}_S(I) = \vec{f}_{Sn}(I) + \vec{f}_{St}(I).$$

Lorsque le fluide est au repos dans le référentiel d'étude, les contraintes tangentielles s'annulent et les forces surfaciques se réduisent aux seules forces de pression :

$$d\vec{F}_S(I) = \underbrace{d\vec{F}_{Sn}(I)}_{\text{force de pression}}.$$

La force élémentaire de pression exercée par le milieu extérieur sur une surface élémentaire $dS(I)$ entourant le point I du système au repos est normale à l'élément de surface et est dirigée du milieu extérieur vers le système :

$$d\vec{F}_S(I) = -P(I)d\vec{S}(I) = -P(I)dS(I)\vec{n}_{\text{ext}}(I)$$

Remarque

La pression est une grandeur d'origine mécanique et l'équilibre thermodynamique implique nécessairement l'équilibre mécanique du système. Le principe fondamental de la statique qui lui est appliqué donne :

$$\sum \vec{F}_{\text{pressante}} + \sum \vec{F}_{\text{autres}} = \vec{0}$$

Le vecteur unitaire $\vec{n}_{\text{ext}}(I)$ est normal à l'interface entre le système et le milieu extérieur et dirigé du système vers le milieu extérieur.

La grandeur scalaire positive $P(I)$ est la **pression** du fluide au point I .

En conséquence, la contrainte normale à la surface de contrôle lorsque le fluide est au repos s'écrit :

$$\vec{f}_S(I) = \vec{f}_{Sn}(I) = -P(I)\vec{n}_{\text{ext}}(I)$$

L'unité de pression dans le Système International est le pascal (Pa). La pression est définie comme une force par unité de surface :

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}.$$

• Unités de pression

(i) Le bar : $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$;

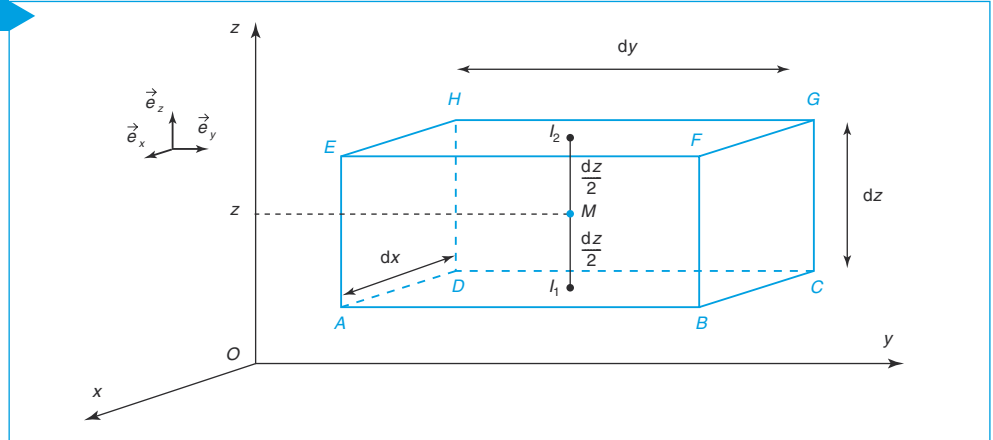
(ii) l'*atmosphère normale* ou *pression atmosphérique* $P_a = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ est équivalente à 760 mm de mercure.

1.3. Relation fondamentale de la statique des fluides

Adoptons pour système un élément de fluide de taille mésoscopique (isolé par la pensée) en équilibre mécanique. Il est de forme parallélépipédique, centré autour d'un point $M(x, y, z)$ et a pour arêtes dx , dy et dz . Le volume de cette particule fluide est :

$$d\tau = dx dy dz.$$

Fig. 3



La résultante des forces surfaciques dues au fluide à l'extérieur du parallélépipède est :

$$d\vec{F}_S = \underbrace{d\vec{F}_{ABFE} + d\vec{F}_{DCGH}}_{d\vec{F}_x} + \underbrace{d\vec{F}_{ADHE} + d\vec{F}_{BCGF}}_{d\vec{F}_y} + \underbrace{d\vec{F}_{ABCD} + d\vec{F}_{EFGH}}_{d\vec{F}_z}.$$

$d\vec{F}_z$ est la somme des forces surfaciques qui agissent sur les deux faces $ABCD$ et $EFGH$:

$$d\vec{F}_z = -P(I_2) dx dy \vec{e}_z + P(I_1) dx dy \vec{e}_z = -P\left(x, y, z + \frac{dz}{2}\right) dx dy \vec{e}_z + P\left(x, y, z - \frac{dz}{2}\right) dx dy \vec{e}_z.$$

Ainsi :

$$d\vec{F}_z = -\left[P\left(x, y, z + \frac{dz}{2}\right) - P\left(x, y, z - \frac{dz}{2}\right)\right] dx dy \vec{e}_z.$$

En effectuant un développement de Taylor-Young limité à l'ordre 1 en $\frac{dz}{2}$, il vient :

$$P\left(x, y, z + \frac{dz}{2}\right) \stackrel{\text{T.Y.1}}{=} P(x, y, z) + \frac{dz}{2} \frac{\partial P}{\partial z}(x, y, z) + \underbrace{\dots}_{\text{termes négligeables}}$$

$$P\left(x, y, z - \frac{dz}{2}\right) \stackrel{\text{T.Y.1}}{=} P(x, y, z) - \frac{dz}{2} \frac{\partial P}{\partial z}(x, y, z) + \underbrace{\dots}_{\text{termes négligeables}}$$

La résultante des forces pressantes suivant $\vec{e}_z$ est donc :

$$d\vec{F}_z = -\frac{\partial P}{\partial z}(x, y, z) \underbrace{dx dy dz}_{d\tau} \vec{e}_z = -\frac{\partial P}{\partial z}(x, y, z) d\tau \vec{e}_z.$$

Un même raisonnement permet d'obtenir les forces surfaciques $d\vec{F}_x$ et $d\vec{F}_y$:

$$d\vec{F}_x = -\frac{\partial P}{\partial x}(x, y, z) d\tau \vec{e}_x$$

$$d\vec{F}_y = -\frac{\partial P}{\partial y}(x, y, z) d\tau \vec{e}_y$$

La résultante des forces surfaciques agissant sur la particule fluide est obtenue en effectuant la somme vectorielle :

$$d\vec{F}_S = d\vec{F}_x + d\vec{F}_y + d\vec{F}_z = -\left[\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{y,z} \vec{e}_x + \left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_{z,x} \vec{e}_y + \left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)_{x,y} \vec{e}_z\right] d\tau.$$

Écrivons maintenant l'équilibre mécanique de la particule fluide dans le référentiel d'étude :

$$d\vec{F}_S + d\vec{F}_V = \vec{0} \quad \text{avec} \quad d\vec{F}_V = \vec{f}_V d\tau.$$

La condition d'équilibre est ainsi :

$$-\left[\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{y,z} \vec{e}_x + \left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_{z,x} \vec{e}_y + \left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)_{x,y} \vec{e}_z\right] d\tau + \vec{f}_V d\tau = \vec{0}.$$

Cette condition étant réalisée quel que soit le volume $d\tau$, on obtient la **relation fondamentale de la statique des fluides** dans la base cartésienne $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{y,z} \vec{e}_x + \left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_{z,x} \vec{e}_y + \left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)_{x,y} \vec{e}_z = \vec{f}_V$$

Elle est réalisée en chaque point M du fluide à l'équilibre et permet d'accéder à la pression en M à condition de connaître le champ de forces extérieur en ce point.

Cette équation locale peut s'écrire en faisant intervenir l'**opérateur gradient** appliqué à la grandeur scalaire P :

$$\vec{\text{grad}} P(M) = \vec{f}_V(M)$$

$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{y,z}$, $\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_{z,x}$ et $\left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)_{x,y}$ sont les trois composantes du vecteur $\vec{\text{grad}} P$ dans la base cartésienne $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$.

Remarque :

Dans la base cylindro-polaire $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_z)$, la relation fondamentale de la statique des fluides est :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial r}\right)_{\theta,z} \vec{e}_r + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_{r,z} \vec{e}_\theta + \left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)_{r,\theta} \vec{e}_z = \vec{f}_V.$$

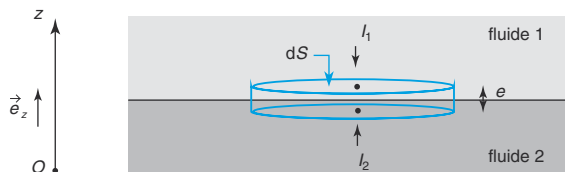
$\left(\frac{\partial P}{\partial r}\right)_{\theta,z}$, $\frac{1}{r} \left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_{r,z}$ et $\left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)_{r,\theta}$ sont les trois composantes du vecteur $\vec{\text{grad}} P$ dans la base cylindro-polaire $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_z)$.

1.4. Condition aux limites : continuité de la pression

À l'interface de deux fluides non miscibles, la pression est continue.

Considérons un volume élémentaire cylindrique $d\tau = e dS$ d'épaisseur e très faible situé à l'interface des deux fluides. Les points I_1 et I_2 sont très proches l'un de l'autre, I_1 appartient au fluide 1 et I_2 appartient au fluide 2 :

Fig. 4



Remarque

L'épaisseur e est très faible, les forces pressantes agissant sur la surface latérale cylindrique sont négligeables.

La relation fondamentale de la statique des fluides donne :

$$-P(I_1)dS\vec{e}_z + P(I_2)dS\vec{e}_z + \vec{f}_V d\tau = -P(I_1)dS\vec{e}_z + P(I_2)dS\vec{e}_z + \vec{f}_V e dS = \vec{0}.$$

Quelle que soit la surface de base dS , nous pouvons écrire :

$$-P(I_1)\vec{e}_z + P(I_2)\vec{e}_z + \underbrace{\vec{f}_V e}_{\text{tend vers 0}} = \vec{0}.$$

Le troisième terme de cette équation tend vers 0 lorsque l'épaisseur e tend vers 0. Ceci impose l'égalité des pressions à l'interface des deux fluides :

$$P(I_1) = P(I_2).$$

1.5. Surfaces isobares

Les surfaces isobares sont définies par une équation de la forme : $P(M) = P_0 = \text{cte}$. C'est l'ensemble des points M de l'espace ayant la même pression.

2 Statique des fluides dans le champ de pesanteur terrestre

2.1. Position du problème

Le système adopté est une particule fluide en $M(x, y, z)$ isolée par la pensée au sein du fluide. Sa masse volumique est $\rho(x, y, z)$ et la pression en M est $P(x, y, z)$. Elles dépendent *a priori* des trois coordonnées de M .

2.1.1. Hypothèses générales

Le référentiel de l'étude $\mathcal{R}(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ est le référentiel terrestre supposé galiléen. L'axe Oz est vertical *ascendant*, autrement dit dirigé du bas vers le haut.

Le champ de pesanteur terrestre est supposé uniforme : $\vec{g} = -g\vec{e}_z$.

La particule fluide est soumise à l'action à distance du champ de pesanteur terrestre dont

la force volumique en $M(x, y, z)$ est : $\vec{f}_V^{\text{pes}}(M) = \rho(M)\vec{g} = -\rho(x, y, z)g\vec{e}_z$.

2.1.2. Application de la relation de la statique des fluides

Cette relation exprime l'équilibre mécanique de la particule fluide :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{y,z}\vec{e}_x + \left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_{z,x}\vec{e}_y + \left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)_{x,y}\vec{e}_z = -\rho(x, y, z)g\vec{e}_z.$$

On obtient successivement, suivant $\vec{e}_x$, $\vec{e}_y$ et $\vec{e}_z$:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{y,z} = 0 \\ \left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_{z,x} = 0 \\ \left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)_{x,y} = -\rho(x, y, z)g \end{cases}$$

2.1.3. Conséquences générales

La pression ne dépend que de z :

$$P(x, y, z) = P(z).$$

Les surfaces isobares sont des plans perpendiculaires à l'axe ascendant Oz .

La pression est une fonction d'une seule variable, les « dé ronds » deviennent des « dé droits ». La relation fondamentale de la statique des fluides donne :

$$\underbrace{\frac{dP(z)}{dz}}_{\text{ne dépend que de } z} = \underbrace{-\rho(x, y, z) g}_{\text{ne dépend que de } z}.$$

Le membre de gauche de cette équation ne dépend que de z , il en est de même du membre de droite. Le champ de pesanteur étant uniforme, la masse volumique du fluide ne dépend que de z :

$$\rho(x, y, z) = \rho(z).$$

La relation fondamentale de la statique des fluides se réduit à :

$$\frac{dP(z)}{dz} = -\rho(z)g$$

La pression décroît avec l'altitude.

Jusqu'ici nous avons étudié le fluide de manière général, qu'il soit liquide ou gaz. C'est par rapport à la masse volumique ρ qu'il faut maintenant les différencier.

2.2. Différences liquide-gaz

2.2.1. Densité particulaire n^*

Les gaz sont environ 1 000 fois moins denses que les liquides dans les conditions ordinaires de température et de pression.

On comprend qu'il sera beaucoup plus facile de compresser un gaz qu'un liquide.

• Ordres de grandeur

$$n^*(\text{air}) \approx 2,4 \cdot 10^{25} \text{ molécules} \cdot \text{m}^{-3},$$

$$n^*(\text{eau}) \approx 3,3 \cdot 10^{28} \text{ molécules} \cdot \text{m}^{-3}.$$

La simple comparaison de ces ordres de grandeurs indique que l'air est plus compressible que l'eau.

2.2.2. Compressibilité

La masse volumique $\rho(M)$ du fluide dépend *a priori* de la température locale $T(M)$ et de la pression locale $P(M)$:

$$\rho(M) = \rho[P(M), T(M)].$$

C'est l'équation d'état du fluide qui permet d'obtenir l'expression de $\rho(M)$.

Un fluide est dit :

(i) *incompressible* si sa masse volumique est indépendante de la pression : $\rho(P, T)$;

(ii) *indilatable* si sa masse volumique est indépendante de la température : $\rho(P, T)$.

Pour évaluer la compressibilité d'un fluide, nous disposons du coefficient de compressibilité isotherme :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T.$$

Faisons intervenir ρ dans ce coefficient de réponse en remarquant que, pour une masse constante de fluide dont nous voulons tester la compressibilité, le volume V s'écrit :

$$V = \frac{\overbrace{m}^{\text{masse constante}}}{\rho}.$$

Pour un volume V de fluide de masse constante m , le coefficient donne :

$$\chi_T = -\frac{\rho}{m} \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{m}{\rho} \right) \right]_T = -\rho \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{1}{\rho} \right) \right]_T = -\rho \left[-\frac{1}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right) \right]_T.$$

Ainsi le coefficient de compressibilité isotherme s'exprime par le rapport entre la variation relative de masse volumique et la variation de pression correspondante :

$$\chi_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T$$

Un fluide est incompressible si sa masse volumique est indépendante de la pression, autrement dit si son coefficient de compressibilité isotherme est nul.

Remarque

Nous dirons que l'air est 10^5 fois plus compressible que l'eau.

• Ordres de grandeur

$$\chi_T(\text{air}) \approx 10^{-5} \text{ Pa}^{-1},$$

$$\chi_T(\text{eau}) \approx 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}.$$

Supposons la température constante. La variation relative de masse volumique du fluide pour une variation de la pression de ΔP est : $\frac{\Delta \rho}{\rho} = \chi_T \Delta P$.

Pour une variation relative de 1 % de la masse volumique du fluide, il faut appliquer une pression supplémentaire :

$$\Delta P = \frac{0,01}{\chi_T}.$$

Comparaison air-eau :

$$- \Delta P(\text{air}) \approx 10^3 \text{ Pa soit } 0,01 \text{ bar ;}$$

$$- \Delta P(\text{eau}) \approx 10^8 \text{ Pa soit } 10^3 \text{ bar (1 000 fois la pression atmosphérique).}$$

Le second résultat est considérable ; par contre la surpression appliquée à un gaz est relativement faible.

Les gaz sont des fluides compressibles et les liquides peuvent être considérés comme incompressibles.

2.3. Fluides homogènes incompressibles : cas d'un liquide

2.3.1. Hypothèses

Considérons une particule de liquide incompressible : $\rho(\mathcal{R}, T)$.

Le liquide est à l'équilibre thermique à la température T_0 : en tout point M du fluide, la température est constante et égale à T_0 . En conséquence, la masse volumique du fluide est répartie uniformément : $\rho_0 = \rho(\mathcal{R}, T_0)$.

2.3.2. Loi fondamentale de l'hydrostatique

Nous cherchons à savoir comment varie la pression P en fonction de l'altitude z dans un liquide (l'eau par exemple).

La relation fondamentale de la statique des fluides est :

$$\frac{dP(z)}{dz} = -\rho_0 g$$

D'où :

$$dP(z) = -\rho_0 g dz.$$

Cette relation s'intègre facilement, en supposant qu'à l'altitude $z = 0$, la pression du fluide est P_0 :

$$P(z) = P_0 - \rho_0 g z$$

L'axe Oz est vertical *ascendant*, la cote z représente l'altitude. Observons que la pression diminue lorsque l'altitude augmente.

Remarque :

Retenons que la pression diminue avec l'altitude et augmente avec la profondeur.

La relation fondamentale s'écrit avec un « moins » si l'axe Oz est ascendant :

$$dP(z) = -\rho_0 g dz \text{ et } P(z) = P_0 - \rho_0 g z.$$

Elle s'écrit avec un « plus » si l'axe Oz est descendant :

$$dP(z) = \rho_0 g dz \text{ et } P(z) = P_0 + \rho_0 g z$$

• Ordre de grandeur

Calculons l'augmentation relative de pression sur une profondeur de $h = 1$ m dans l'eau :

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{\rho_0 g h}{P_0}.$$
$$\frac{\Delta P}{P_0} = 9,8 \% \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{masse volumique de l'eau : } \rho_0 = 1\,000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \\ \text{profondeur } h = 1 \text{ m} \\ \text{pression atmosphérique : } P_0 = 10^5 \text{ Pa} \\ \text{champ de pesanteur terrestre : } g = 9,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \end{array} \right.$$

La pression augmente fortement avec la cote z , l'approximation des pressions uniformes est insatisfaisante dans les liquides.

2.4. Fluides homogènes compressibles : cas de l'atmosphère

2.4.1. Hypothèses

Un gaz est compressible. Sa masse volumique dépend ainsi de la pression P , mais aussi de la température T :

$$\rho(P, T).$$

Si le système est à l'équilibre thermique à la température T_0 , alors la masse volumique du fluide ne dépend que de la pression :

$$\rho(P, T_0).$$

Le gaz est parfait. La particule fluide à l'altitude z , de volume $d\tau$ et de masse dm est constituée de dn moles d'un gaz de masse molaire M . L'équation d'état permet d'accéder à l'expression de la masse volumique en fonction de la pression :

$$Pd\tau = dnRT_0 = \frac{dm}{M}RT_0.$$

Ainsi :

$$\rho(z) = \frac{dm}{d\tau} = \frac{MP(z)}{RT_0}.$$

Remarque
L'équation d'état permet de visualiser la dépendance de ρ avec T et P .

2.4.2. Loi de l'équilibre de l'atmosphère isotherme

Nous cherchons à savoir comment varie la pression P en fonction de l'altitude z dans l'atmosphère terrestre.

La relation fondamentale de la statique des fluides donne : $\frac{dP(z)}{dz} = -\rho(z)g$.

D'où :
$$\frac{dP(z)}{dz} = -\frac{MP(z)}{RT_0}g.$$

En séparant les variables on obtient :

$$\frac{dP(z)}{P(z)} = -\frac{Mg}{RT_0}dz.$$

Cette relation s'intègre immédiatement en supposant que la pression au sol (c'est-à-dire à l'altitude $z=0$) est P_0 :

$$P(z) = P_0 e^{-\frac{Mgz}{RT_0}}$$

L'analyse dimensionnelle de cette équation montre que le terme $\frac{RT_0}{Mg}$ a la dimension d'une longueur. C'est la **hauteur d'échelle** H de l'atmosphère isotherme qui représente l'altitude z pour laquelle la pression est divisée par $e = 2,7$:

$$H = \frac{RT_0}{Mg}.$$

La **loi barométrique** qui représente l'évolution de la pression P avec l'altitude z s'écrit finalement :

$$P(z) = P_0 e^{-\frac{z}{H}}$$

Remarque

Mais, sur une telle distance, le modèle isotherme de l'atmosphère est mis en défaut car il ne peut être valable que pour de courtes variations d'altitude.

• Ordre de grandeur

$$H = 8 \text{ km}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{masse molaire de l'air : } M = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ T_0 = 273 \text{ K} \\ \text{constante des gaz parfaits : } R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \text{champ de pesanteur terrestre : } g = 9,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \end{array} \right.$$

Cette valeur correspond approximativement à l'altitude de l'Everest.

Observons que la diminution relative de pression sur une hauteur de $h = 100 \text{ m}$ dans l'air est faible :

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{P_0 - P_{100}}{P_0} = 1 - e^{-\frac{h}{H}} \approx \frac{h}{H}; \quad \frac{\Delta P}{P_0} = 1,2 \text{ } \%$$

Lorsque le gaz est peu dense et sur un volume raisonnable, l'influence de la pesanteur sur le champ de pression est négligeable. Dans ces conditions, la répartition de la pression dans le gaz peut être considérée uniforme.

2.4.3. Interprétation statistique : facteur de Boltzmann

L'hypothèse fondamentale que nous avons adoptée est l'équilibre mécanique du fluide à l'échelle macroscopique. Mais quelle est l'interprétation microscopique de cet équilibre ? Considérons un petit volume $d\tau$ de cote z . Le nombre dN de molécules qu'il contient s'obtient à partir de l'équation d'état :

$$Pd\tau = \underbrace{dn}_{\text{quantité de matière}} RT_0 = \frac{dN}{N_A} RT_0. \quad (1)$$

Remarque

N_A est le nombre d'Avogadro.

Remarque
La densité particulaire au sol ($z=0$) est notée $n^*(0)$.

D'où l'évolution de la densité particulaire avec l'altitude :

$$n^*(z) = \frac{dN(z)}{d\tau} = \frac{N_A}{RT_0} P(z) = \underbrace{\frac{N_A P_0}{RT_0}}_{n^*(0)} e^{-\frac{Mgz}{RT_0}}.$$

Ainsi :

$$n^*(z) = n^*(0) e^{-\frac{Mgz}{RT_0}}$$

La densité particulaire obéit à la même loi que la pression. Plus on monte en altitude et plus le nombre de molécules se raréfie.

Le passage de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique s'effectue par un facteur de proportionnalité, le nombre d'Avogadro N_A :

masse d'une molécule de gaz : m	$\times N_A \rightarrow$	masse molaire du gaz : M
constante de Boltzmann : k_B		constante des gaz parfaits : R
échelle microscopique		échelle macroscopique

Ainsi :

$$\begin{cases} M = N_A m \\ R = N_A k_B \end{cases} \quad \text{et} \quad \frac{M}{R} = \frac{m}{k_B}.$$

Par conséquent :

$$n^*(z) = n^*(0) \underbrace{e^{-\frac{mgz}{k_B T_0}}}_{\text{facteur de Boltzmann}}$$

Cette expression fait apparaître deux formes d'énergie :

- (i) $E_p^{\text{pes}} = mgz$ est l'énergie potentielle de pesanteur d'une molécule ; c'est l'énergie qu'il faut fournir à la molécule de masse m pour l'élever à l'altitude z ;
- (ii) $k_B T_0$ est l'énergie liée à l'agitation thermique d'une molécule.

Les particules sont soumises à l'agitation thermique. Pour s'élever, elles doivent « lutter » contre leur poids. L'équilibre macroscopique de caractère statistique correspond à une « compétition » entre le poids et l'agitation thermique : la molécule tend à descendre sous l'effet de son poids, alors que l'agitation thermique tend à l'élever. L'expression quantitative de cette compétition est le facteur de Boltzmann :

$$e^{-\frac{mgz}{k_B T_0}}.$$

Dans l'hypothèse d'une atmosphère isotherme, la densité particulaire est proportionnelle au facteur de Boltzmann :

- (i) si $k_B T_0 \ll mgz$: les chocs moléculaires successifs ne communiquent pas une énergie suffisante pour « hisser » la molécule à l'altitude z et les molécules sont amassées sur le sol ;
- (ii) si $k_B T_0 \gg mgz$: l'agitation thermique l'emporte sur le poids des molécules et celles-ci tendent à se répartir uniformément sur toute la hauteur disponible.

Chaque couche de l'atmosphère de cote z correspond à un niveau d'énergie $E_p^{\text{pes}} = mgz$ donné. Les molécules se répartissent sur chacune de ces couches proportionnellement au facteur de Boltzmann. Ce résultat est un cas particulier de la **loi de distribution générale de Boltzmann** :

Remarque
• Aux basses températures,
 $n^*(z) \approx 0$;
• aux hautes températures,
 $n^*(z) \approx n^*(0)$.

Remarque

Deux molécules sont indiscernables si rien ne permet de les distinguer l'une de l'autre.

Lorsqu'un système thermodynamique en équilibre à la température uniforme T_0 est constitué de molécules indiscernables dont l'énergie individuelle E peut prendre différentes valeurs, les molécules se répartissent sur les différents niveaux d'énergie proportionnellement au facteur de Boltzmann :

$$e^{-\frac{E}{k_B T_0}}$$

Évaluons le nombre dN de particules en équilibre à la température uniforme T_0 et comprises entre les plans de cotes z et $z+dz$ dans une colonne verticale de section S . L'équation (1) donne :

$$dN = \frac{N_A P(z)}{RT_0} \underbrace{d\tau}_{Sdz}.$$

Avec $d\tau = Sdz$ et $P(z) = P_0 e^{-\frac{Mgz}{RT_0}} = P_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T_0}}$, il vient :

$$dN = \underbrace{\frac{N_A S P_0}{RT_0}}_A e^{-\frac{mgz}{k_B T_0}} dz.$$

Nous retrouvons ici la loi de distribution de Boltzmann. Nous aurions pu l'écrire directement : les particules sont indiscernables, à l'équilibre thermique à la température T_0 et soumises uniquement à leur poids, force qui dérive de l'énergie potentielle $E = mgz$. Le nombre de particules comprises entre les plans de cotes z et $z+dz$ suivent la loi de distribution de Boltzmann :

$$dN = A e^{-\frac{E}{k_B T_0}} dz.$$

3 Théorème d'Archimède

3.1. Observations

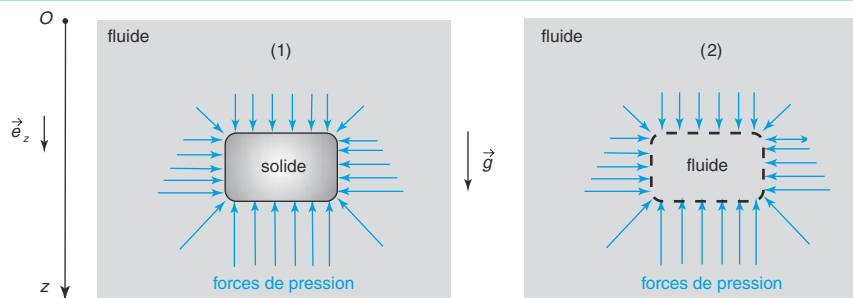
Faisons deux constatations :

- (i) un volume de contrôle délimité par une surface fermée dans le fluide au repos ne tombe pas,
- (ii) une montgolfière reste en équilibre dans l'air au repos.

Ces deux systèmes sont pourtant soumis à leur poids (force à distance) qui est proportionnel au volume qu'ils occupent dans l'espace et à leurs masses volumiques. Il y a donc une autre force (une force de contact) qui compense le poids.

Interprétons cette observation en représentant les forces pressantes qui agissent sur la surface d'un système de forme simple qui pourra être un solide ou une partie du fluide :

Fig. 5



Remarque

Si la pression se répartit uniformément dans le fluide, la résultante des forces pressantes exercées sur la surface fermée délimitant le système est nulle. Sur le schéma de la figure 5, toutes les flèches auraient la même longueur.

Ce sont les forces pressantes exercées par le fluide environnant qui compensent le poids. La pression dans le fluide ne dépendant que de la profondeur, les forces s'annulent deux à deux lorsqu'elles s'appliquent en des points de même profondeur z .

Par contre, la pression augmentant avec la profondeur, les forces pressantes qui s'exercent sur la partie inférieure du système sont supérieures à celles qui s'appliquent sur la partie supérieure. Il en résulte une poussée globalement verticale orientée vers le haut, c'est la **poussée d'Archimède**.

3.2. Énoncé du théorème

La résultante des forces de pression ou poussée d'Archimède $\vec{\pi}$ est la même dans les deux cas du schéma précédent. Le fluide étant en équilibre, écrivons la condition d'équilibre du système fluide en pointillés dans le cas (2) de la figure 5 :

$$\vec{\pi} + \underbrace{m^*}_{\text{fluide déplacé}} \vec{g} = 0.$$

m^* est la masse de fluide déplacé par la présence du solide.

On obtient ainsi l'expression de la poussée d'Archimède qui agit sur le solide :

$$\vec{\pi} = -m^* \vec{g}$$

Si ρ^* est la masse volumique du fluide et V le volume du solide, la poussée d'Archimède s'écrit encore :

$$\vec{\pi} = -\rho^* V \vec{g}$$

Les forces pressantes exercées par un fluide quelconque ou un ensemble de fluides au repos dans le champ de pesanteur terrestre sur un corps **totale-ment immergé** ont une résultante appelée poussée d'Archimède qui est opposée au poids du « fluide déplacé ».

Nous n'avons fait aucune hypothèse sur le fluide sinon qu'il est au repos dans le référentiel d'étude. Il pourra être homogène ou non, compressible ou pas.

La poussée d'Archimède ne dépend que d'une seule caractéristique du solide : son volume. On peut donc le remplacer par un système de même volume sans modifier la résultante des forces pressantes, l'important étant de « remplir » le même volume. Mais le solide n'est pas forcément en équilibre.

Le poids apparent du solide de masse m , de volume V et de masse volumique ρ_s dans un fluide de masse volumique ρ^* est :

$$\vec{P}_{\text{app}} = (m - m^*) \vec{g} = (\rho_s - \rho^*) V \vec{g}.$$

3.3. Point d'application de la poussée d'Archimède

Le poids d'un corps s'applique au centre d'inertie G du corps immergé.

La poussée d'Archimède s'applique au centre d'inertie C du « fluide déplacé » appelé **centre de poussée**.

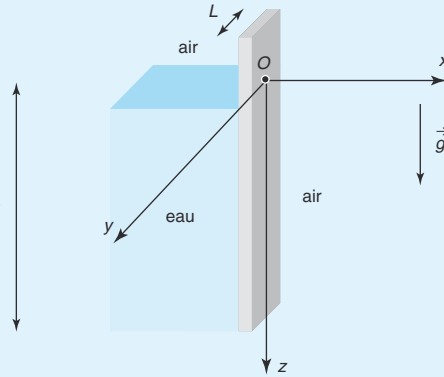
Remarque

Il faut que les fluides entourent totalement le corps.

1 – Résultante des forces de pression sur un barrage

Le milieu extérieur est l'air atmosphérique de pression et de température constantes P_0 et T_0 . Le champ de pesanteur est uniforme et d'intensité g . Un barrage de largeur L contient de l'eau de masse volumique ρ assimilée à un fluide incompressible. L'eau s'appuie à une face du barrage sur une hauteur H .

L'origine O est située au milieu du barrage et à la surface de l'eau. L'axe Oz est vertical descendant.



- 1 Exprimer la loi donnant la pression P qui règne dans l'eau à une profondeur z .
- 2 Déterminer la résultante $\vec{F}$ des forces de pression qui s'exercent sur le barrage en fonction de ρ , g , L et H .
- 3 Exprimer $\vec{M}_O$, le moment en O de ces forces.
- 4 Tout se passe comme si cette force s'appliquait en un point C de la paroi, appelé **centre de poussée**. Déterminer sa position.

résolution méthodique

➤ 1

Il faut tout d'abord exprimer le champ de pression en un point quelconque de la paroi. Pour cela, commençons par écrire la relation fondamentale de la statique des fluides que nous allons appliquer à l'eau. Elle est incompressible, sa masse volumique $\rho(T, P)$ ne dépend donc pas de la pression. Comme la température est constante et égale à T_0 , la masse volumique ρ est constante, elle se répartit uniformément en tout point du fluide.

Attention au signe : n'oubliez pas que la pression diminue avec l'altitude mais augmente avec la profondeur. Autrement dit, si l'axe Oz est vertical ascendant (orienté du bas vers le haut), il y a un signe « moins » dans la relation fondamentale de la statique des fluides. Si l'axe Oz est vertical descendant (orienté du haut vers le bas), il y a un signe « plus ».

La relation fondamentale de la statique des fluides s'écrit :

$$dP(z) = \rho g dz.$$

Vérifions rapidement le signe :

$$\frac{dP(z)}{dz} = \rho g > 0.$$

La pression croît quand z augmente, l'axe Oz est bien vertical descendant.

Le fluide étant incompressible et la température constante, la masse volumique du fluide est constante, on pourra la sortir de l'intégrale. Intégrons la relation fondamentale :

$$\int_{P_0}^P dP(z) = \underbrace{\rho g}_{\text{constant}} \int_0^z dz.$$

L'expression du champ de pression qui règne dans l'eau à la profondeur z est :

$$P(z) = P_0 + \rho g z$$

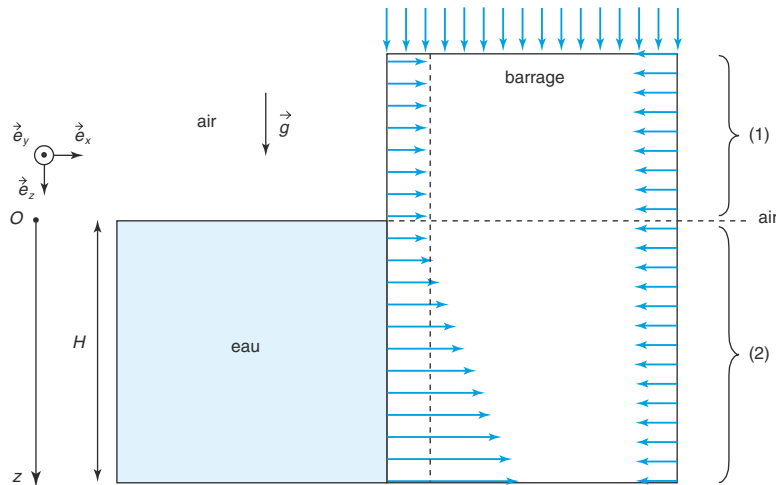
2

Il faut maintenant déterminer la force élémentaire $d\vec{F}$ qui s'applique sur un élément de surface de la paroi. Le champ de pression dépendant de la variable d'espace z , il faut définir cette surface élémentaire en fonction de z .
La résultante des forces est obtenue par intégration de cette force élémentaire sur toute la paroi.

La pression ne dépendant que de z , adoptons pour surface élémentaire une bande du mur de hauteur dz et de largeur L : $dS = Ldz$.

La force pressante exercée par l'eau étant normale à la paroi, la force élémentaire que l'eau exerce sur l'élément de paroi s'écrit : $d\vec{F}_{\text{eau}} = P(z)dS\vec{e}_x$.

Faisons un schéma pour bien comprendre : le barrage est dans l'air, il subit sa force pressante sur toutes les surfaces séparatrices qu'il partage avec lui.



Sur ce schéma, les flèches modélisent le champ de pression exercé sur le barrage. Observons qu'il ne l'entoure pas entièrement : le théorème d'Archimède n'est pas applicable au barrage.

Dans la partie (1), les forces pressantes dues à l'air de part et d'autre du mur se compensent. Rappelons que la pression de l'air est répartie uniformément sur un espace raisonnable, c'est le cas du barrage. Dans la partie (2), la force élémentaire qui s'exerce sur le barrage est :

$$d\vec{F} = d\vec{F}_{\text{eau}} + d\vec{F}_{\text{air}} = P(z)dS\vec{e}_x - P_0dS\vec{e}_x = (P_0 + \rho g z)dS\vec{e}_x - P_0dS\vec{e}_x.$$

Soit : $d\vec{F} = \underbrace{\rho g z}_{\text{pression différentielle}} dS \vec{e}_x$.

Remarquons que la pression exercée par l'air n'intervient pas.

L'élément de surface sur lequel s'exerce à la fois la pression atmosphérique et la force pressante de l'eau est soumis à la pression différentielle $\rho g z$ pour une profondeur z . La pression dans le fluide varie linéairement avec la profondeur z , les forces de pression ont donc plus d'importance à la base du barrage.

En remplaçant dS par son expression, la force élémentaire qui s'exerce sur la bande de cote z est : $d\vec{F} = \rho g L z dz \vec{e}_x$.

Le vecteur unitaire $\vec{e}_x$ étant constant, l'intégration sur toute la surface du barrage en contact avec l'eau donne :

$$\vec{F} = \left[\int_0^H \rho g L z dz \right] \vec{e}_x = \rho g L \left[\int_0^H z dz \right] \vec{e}_x.$$

La résultante des forces pressantes est ainsi : $\vec{F} = \frac{1}{2} \rho g L H^2 \vec{e}_x$

3

Il faut calculer le moment élémentaire en O de la force élémentaire, puis l'intégrer sur toute la surface du mur en contact avec l'eau.

Pour un point M de l'interface eau-mur, le moment élémentaire calculé en O est :

$$d\vec{M}_O = \vec{OM} \wedge d\vec{F} = (y\vec{e}_y + z\vec{e}_z) \wedge d\vec{F}.$$

Apparaissent ici les variables y et z , nous écrivons donc la surface élémentaire sous la forme : $d^2S = dydz$.

D'où :

$$\begin{aligned} d^2\vec{M}_O &= (y\vec{e}_y + z\vec{e}_z) \wedge \rho g z dydz \vec{e}_x \\ d^2\vec{M}_O &= \rho g [yz dydz \underbrace{\vec{e}_y \wedge \vec{e}_x}_{-\vec{e}_z} + z^2 dydz \underbrace{\vec{e}_z \wedge \vec{e}_x}_{\vec{e}_y}] \end{aligned}$$

En intégrant sur tous les points M de la surface Σ séparatrice de l'eau et du mur, il vient :

$$\vec{M}_O = \left[-\rho g \iint_{(M \in \Sigma)} yz dydz \right] \vec{e}_z + \left[\rho g \iint_{(M \in \Sigma)} z^2 dydz \right] \vec{e}_y.$$

Les variables y et z étant indépendantes, on peut séparer les intégrales :

$$\vec{M}_O = -\rho g \left[\underbrace{\int_{-\frac{L}{2}}^{+\frac{L}{2}} y dy}_{=0} \int_0^H z dz \right] \vec{e}_z + \rho g \left[\underbrace{\int_{-\frac{L}{2}}^{+\frac{L}{2}} dy}_L \underbrace{\int_0^H z^2 dz}_{\frac{H^3}{3}} \right] \vec{e}_y.$$

D'où l'expression du moment en O :

$$\vec{M}_O = \frac{1}{3} \rho g L H^3 \vec{e}_y \quad (1)$$

4 Le moment en O de la résultante $\vec{F}$ des forces de pression appliquée en C est défini par :

$$\vec{\mathcal{M}}_O(\vec{F}) = \vec{OC} \wedge \vec{F}.$$

Ses composantes dans la base $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ sont :

$$\vec{\mathcal{M}}_O = \vec{OC} \wedge \vec{F} = (y_C \vec{e}_y + z_C \vec{e}_z) \wedge \frac{1}{2} \rho g L H^2 \vec{e}_x = -\frac{1}{2} \rho g L H^2 y_C \vec{e}_z + \frac{1}{2} \rho g L H^2 z_C \vec{e}_y \quad (2)$$

En identifiant les deux expressions (1) et (2) du moment en O , on obtient suivant $\vec{e}_y$ et $\vec{e}_z$:

$$\begin{cases} y_C = 0 \\ z_C = \frac{2}{3} H \end{cases}$$

en conclusion

La résultante des forces de pression s'applique aux deux tiers de la zone immergée, sur l'axe de symétrie Oz de la paroi du barrage. Observons que le centre de poussée n'est pas confondu avec le centre de gravité de la paroi, il est toujours situé en dessous, car les forces de poussée sont plus importantes à la base du barrage. Le théorème d'Archimède n'est pas applicable dans cet exercice car le barrage n'est que partiellement immergé, l'eau ne peut pas être en équilibre en l'absence de la paroi.

2 – L'iceberg

Un iceberg de volume V_0 a un volume émergé V_1 . À 0°C , sa masse volumique est $\rho_{\text{glace}} = 920 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, celle de l'eau est $\rho_{\text{eau}} = 1\,000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et celle de l'air $\rho_{\text{air}} = 1,3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

- 1 Préciser les forces auxquelles il est soumis lorsqu'il est à l'équilibre.
- 2 Calculer le pourcentage volumique η de sa partie visible.
- 3 Préciser l'erreur commise si on néglige l'influence de l'air.

résolution méthodique

1

Tout d'abord, il faut vérifier que le corps est *totalement immergé* dans un ou plusieurs fluides.

L'iceberg est totalement immergé, d'une part par l'air et d'autre part par l'eau. Il est soumis à son propre poids et à l'action des forces de pression dont la résultante est la poussée d'Archimède.

On choisit le vecteur unitaire $\vec{e}_z$ vertical ascendant.

Le poids de l'iceberg s'exprime par : $\vec{P} = m\vec{g} = -\rho_{\text{glace}}V_0g\vec{e}_z$.

Définir ensuite le volume déplacé pour chaque fluide au contact de l'iceberg et exprimer l'opposé du poids de chaque volume déplacé pour accéder à la poussée d'Archimède totale.

La poussée d'Archimède correspond à l'opposé du poids des fluides déplacés :

$$\vec{\pi} = - \underbrace{[\rho_{\text{eau}}(V_0 - V_1)]}_{\text{masse d'eau déplacée}} \vec{g} - \underbrace{[\rho_{\text{air}}V_1]}_{\text{masse d'air déplacée}} \vec{g}.$$

Ainsi : $\vec{\pi} = [\rho_{\text{eau}}(V_0 - V_1) + \rho_{\text{air}}V_1]g\vec{e}_z$.

2

Écrire pour conclure l'équilibre mécanique de l'iceberg dans le référentiel terrestre galiléen.

À l'équilibre de l'iceberg : $\vec{P} + \vec{\pi} = \vec{0}$.

Soit : $\rho_{\text{eau}}(V_0 - V_1) + \rho_{\text{air}}V_1 = \rho_{\text{glace}}V_0$.

D'où le rapport : $\frac{V_1}{V_0} = \frac{\rho_{\text{eau}} - \rho_{\text{glace}}}{\rho_{\text{eau}} - \rho_{\text{air}}}$

Remarquons que la masse volumique de l'air est négligeable devant la masse volumique de l'eau. Aussi le pourcentage de la partie visible de l'iceberg est :

$$\eta = \frac{\rho_{\text{eau}} - \rho_{\text{glace}}}{\rho_{\text{eau}}} \times 100$$

L'application numérique donne 8 % seulement de l'iceberg émergé. La partie visible ne constitue qu'une faible proportion de l'iceberg.

3

Nous allons voir que du fait de sa faible densité, l'air n'a que peu d'influence.

$$\frac{\left(\frac{V_1}{V_0}\right)_{\text{avec air}} - \left(\frac{V_1}{V_0}\right)_{\text{sans air}}}{\left(\frac{V_1}{V_0}\right)_{\text{avec air}}} = 1 - \frac{\frac{\rho_{\text{eau}} - \rho_{\text{glace}}}{\rho_{\text{eau}}}}{\frac{\rho_{\text{eau}} - \rho_{\text{glace}}}{\rho_{\text{eau}} - \rho_{\text{air}}}} = \frac{\rho_{\text{air}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

L'écart relatif n'est que de 0,1 %. La poussée d'Archimède est de faible intensité pour les gaz.

en conclusion

Le théorème d'Archimède permet d'accéder à la résultante des forces de pression appliquées à un corps totalement immergé sans passer par le calcul du champ de pression.

3 Le premier principe

1 Transformations d'un système

La thermodynamique macroscopique est une physique de l'état d'équilibre. Il importe maintenant d'étudier l'évolution au cours du temps d'un système sous l'influence des perturbations extérieures et les échanges, en particulier énergétiques, entre celui-ci et le milieu extérieur. Au cours de cette évolution, on dit que le système subit une transformation.

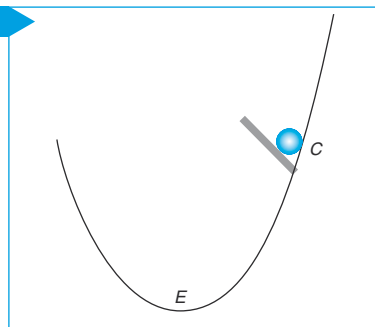
1.1. Définition

On appelle transformation le passage du système d'un état d'**équilibre initial** à un état d'**équilibre final**.

Un « image » pour bien comprendre la notion d'équilibre contraint :

- lorsque la boule est dans la position E , elle est dans un état d'équilibre stable : après être déplacée légèrement de cette position, elle revient dans son état initial ;
- dans la position C , le déplacement de la boule est bloqué par un obstacle : elle est dans un état d'équilibre contraint. La levée de cet obstacle permet à la boule de se mettre en mouvement pour atteindre la position d'équilibre stable.

Fig. 1



• Exemple 1 :

Deux gaz sont enfermés dans une enceinte dont les deux compartiments sont séparés par une paroi fixe. L'existence de cette paroi permet au système constitué des deux gaz d'être dans un état d'équilibre alors que les deux compartiments sont à des pressions différentes P_1 et P_2 : c'est l'état d'équilibre initial et il est contraint. La contrainte est levée bruta-

lement dès que la paroi est laissée libre de se déplacer : les variations des volumes V_1 et V_2 de chaque compartiment sont rendues possibles et le système évolue vers un état d'équilibre final où les pressions sont égales.

L'équilibre est ainsi atteint par un échange de volume entre les deux sous-systèmes : la diminution du volume de l'un est l'augmentation du volume de l'autre. Cet équilibre correspond à une répartition uniforme de la variable intensive P .

• *Exemple 2 :*

Deux gaz sont maintenant enfermés dans une enceinte dont les deux compartiments sont séparés par une paroi adiabatique (ou thermiquement isolante). Ils sont à des températures différentes T_1 et T_2 et pourtant le système constitué des deux gaz est à l'équilibre. La contrainte est levée lorsque la paroi est rendue diatherme (ou perméable aux transferts de chaleur) : l'équilibre initial est rompu.

Le système évolue, par un échange de chaleur entre les deux sous-systèmes, vers un état d'équilibre final correspondant à une répartition uniforme de la variable intensive T .

• *Exemple 3 :*

Deux gaz sont enfermés dans une enceinte dont les deux compartiments sont séparés par une paroi fixe et étanche. Leurs densités particulières n_1^* et n_2^* sont différentes, le système constitué des deux gaz est à l'équilibre. La suppression de la paroi séparatrice permet le transfert des molécules d'un compartiment à l'autre.

L'équilibre final est atteint par un échange de matière entre les deux sous-systèmes, il correspond à une répartition uniforme de la variable intensive n^* dans les deux compartiments.

• *Synthèse :*

Un système thermodynamique est à l'équilibre dans un état imposé par les contraintes extérieures. La modification d'un paramètre extérieur provoque la transformation du système à la recherche d'une position d'équilibre stable.

Cette transformation est bien définie si elle part d'un état d'équilibre initial et aboutit à un état d'équilibre final. Mais entre ces états, il existe une infinité de chemins possibles caractérisant chacun une transformation différente.

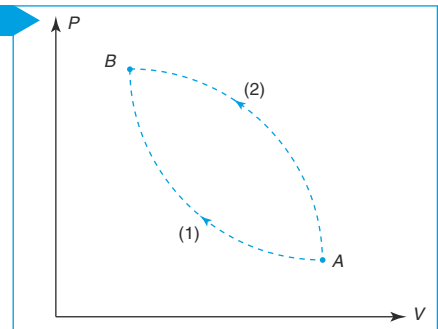
1.2. Transformation irréversible

1.2.1. Définition

Le système est en transformation, c'est-à-dire hors équilibre : les variables d'état et les états intermédiaires ne sont pas définis. Les inhomogénéités et turbulences provoquées par la levée de la contrainte ne permettent pas de définir une température, une pression ou une densité particulière uniques et mesurables en chaque point du système.

Sur un diagramme de Clapeyron, seuls les points A et B correspondant respectivement à l'état d'équilibre initial et à l'état d'équilibre final peuvent être représentés. Les chemins (1) et (2) sont équivalents et sans signification, ils seront au mieux indiqués par des pointillés car la pression et le volume n'y sont pas définis (fig. 2).

Fig. 2



Remarque

La densité particulière est le nombre de particules présentes dans une unité de volume du gaz.

Une transformation où seuls l'état initial et l'état final sont des états d'équilibre est une transformation **irréversible**. Toutes les transformations naturelles sont irréversibles.

1.2.2. Un critère d'irréversibilité : non invariance par renversement du temps

Dans une transformation irréversible, « le retour en arrière est impossible ». Si une transformation irréversible est filmée et que nous repassons le film à l'envers, la scène à laquelle nous assistons est totalement improbable et surnaturelle.

Critère d'irréversibilité : une transformation irréversible n'est pas invariante par renversement du temps.

• *Exemple* :

Un pendule simple est constitué d'un objet ponctuel M de masse m suspendu à un fil de longueur l . La particule M abandonnée sans vitesse initiale à partir de l'élongation angulaire θ_0 oscille avec des amplitudes de plus en plus faibles car elle est soumise à des forces de frottement. À l'équilibre final, le pendule est immobile et le point M est en $\theta_{\text{eq}} = 0$. Le film projeté en marche arrière correspond à un renversement du temps, il présente le point M qui se met seul en mouvement à partir de sa position d'équilibre et oscille avec des amplitudes de plus en plus grandes pour revenir dans la main de l'opérateur : ceci est à l'évidence impossible.

Le mouvement oscillatoire d'amplitude décroissante correspond à une évolution irréversible du pendule simple : il permet de préciser l'orientation de l'écoulement du temps puisque l'observation du film de l'expérience permet de savoir si la scène est projetée à l'endroit ou à rebours.

1.2.3. Causes d'irréversibilité

Les causes d'irréversibilité sont :

- (i) les phénomènes de frottement ;
- (ii) les transferts thermiques entre le système et le milieu extérieur quand leurs températures sont différentes ;
- (iii) les non-uniformités des variables d'état intensives n^* , P et T ; ce sont des sources d'irréversibilité internes au système qui tend alors vers un état d'équilibre de façon irréversible par transfert de particules ou d'énergie ;
- (iv) les réactions chimiques.

Critère d'irréversibilité : une seule de ces causes suffit pour conclure à l'irréversibilité de la transformation du système.

Pour savoir si la transformation subie par le système est irréversible, posons-nous les questions suivantes :

- le système est-il soumis à des forces de frottement ?
- y a-t-il un échange thermique entre le système et le milieu extérieur à température différente ?
- la répartition des variables d'état intensives n^* , P et T est-elle inhomogène à l'intérieur du système ?
- le système est-il le siège de réactions chimiques ?

Une seule réponse « oui » à ces questions suffit à conclure au caractère irréversible de la transformation.

Remarque

Dans l'exemple du pendule précédent, ce sont les phénomènes de frottement qui sont cause d'irréversibilité.

1.2.4. Vitesse d'évolution d'un système vers un état d'équilibre : temps de relaxation

Le temps de relaxation relatif à une grandeur est un temps caractéristique au bout duquel on peut considérer que la grandeur a atteint sa valeur à l'équilibre.

Retenons que :

- (i) les équilibres de pression sont atteints beaucoup plus rapidement que les équilibres thermiques ;
- (ii) si la durée de la transformation est nettement inférieure au temps de relaxation des échanges thermiques, l'évolution pourra être considérée adiabatique et les échanges de chaleur négligeables ;
- (iii) pour qu'un système soit à l'équilibre thermodynamique, il faut que tous les équilibres partiels soient réalisés : équilibre mécanique, équilibre thermique et équilibre chimique.

1.3. Transformation quasi-statique

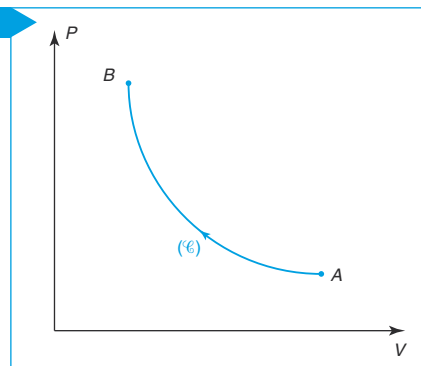
Une transformation quasi-statique est constituée par une succession continue d'états d'équilibre infiniment voisins. Pratiquement, c'est une transformation lente.

La durée totale de la transformation quasi-statique est supérieure aux divers temps de relaxation, de sorte que le système peut en permanence se réarranger pour être à tout instant proche d'un état d'équilibre.

Conséquence :

Les états d'équilibre intermédiaires du système sont caractérisés par des valeurs précises des variables thermodynamiques, ils peuvent être représentés sur un diagramme de Clapeyron. Le « chemin ($\mathcal{C}$) » suivi par le système au cours d'une transformation finie et quasi-statique allant de l'état d'équilibre initial A à l'état d'équilibre final B est parfaitement identifié : il est représenté en trait plein sur le diagramme car il y a continuité des variables d'état qui décrivent le système.

Fig. 3



© Nathan, classe prépa

1.4. Cas limite idéal de la transformation réversible

1.4.1. Définition

Une transformation quasi-statique est réversible si le contrôle de la modification infinitésimale des paramètres extérieurs permet d'inverser le sens de la transformation.

Critère de réversibilité : une transformation réversible est une transformation pour laquelle le système étant placé dans l'état final, il peut revenir à l'état initial en passant exactement par les mêmes états intermédiaires, les échanges avec le milieu extérieur étant strictement inversés.

Remarque

Une transformation infinitésimale (ou élémentaire) correspond au passage d'un état d'équilibre du système à un état d'équilibre voisin. Cette transformation est toujours quasi-statique et les variables d'état qui caractérisent le système sont infiniment proches de leurs valeurs initiales.

Autrement dit, si on filme la transformation et si l'on projette le film, il est impossible de dire sur la base de l'observation filmée si le film est projeté à l'endroit ou à l'envers.

Exemple :

Reprenons le cas du pendule simple, mais cette fois en l'absence de frottement. Le pendule effectue des oscillations d'amplitude constante et un opérateur filme son mouvement. À la projection de ce film, il nous est impossible de préciser si la scène nous est présentée à l'endroit (dans le sens de l'écoulement du temps) ou à rebours : ce sont les forces de frottement qui sont sources d'irréversibilité, leur absence rend la transformation réversible.

Une transformation est réversible si elle est quasi-statique et si, à chaque instant de la transformation, il y a équilibre entre le système étudié et le milieu extérieur avec lequel il interagit.

Pour un système fermé limité par une paroi diatherme et soumis aux seules forces pressantes, les variables internes P et T sont, à chaque instant, égales aux variables extérieures P_{ext} et T_{ext} .

$$\begin{cases} T = T_{\text{ext}} \\ P = P_{\text{ext}} \end{cases}$$

1.5. Transformations particulières

D'une manière générale, X sont les variables internes qui décrivent le système et X_{ext} les variables extérieures.

On note :

- (i) dX la variation élémentaire de la variable X au cours d'une transformation élémentaire ;
- (ii) $\Delta X = X_F - X_I$ la variation de la variable X dont la valeur initiale est X_I et la valeur finale X_F .

1.5.1. Transformation isotherme

C'est une transformation au cours de laquelle la température du système est constante :

$$T = \text{cte ou } dT = 0.$$

1.5.2. Transformation monotherme

Le système subit une transformation monotherme lorsque la température T_{ext} du milieu extérieur reste uniforme et constante au cours de la transformation.

1.5.3. Transformation isobare

C'est une transformation au cours de laquelle la pression du système est constante :

$$P = \text{cte ou } dP = 0.$$

1.5.4. Transformation monobare

Le système subit une transformation monobare lorsque la pression P_{ext} du milieu extérieur reste uniforme et constante au cours de la transformation.

1.5.5. Transformation cyclique

Le système décrit un **cycle** si, après une suite de transformations, il revient à son état initial. Pour toutes les variables d'état X :

$$\Delta X = 0.$$

Remarque

S'il y avait équilibre parfait entre le système et le milieu extérieur, il ne se produirait pas de transformation.

Pour que celle-ci puisse avoir lieu, il faut modifier de manière imperceptible les paramètres extérieurs de telle sorte que le déséquilibre soit suffisamment faible pour être négligé.

2 Le premier principe de la thermodynamique

Lorsqu'un corps est amené totalement au repos d'un point de vue macroscopique, son énergie n'est pas nulle pour autant puisque les particules microscopiques qui le constituent continuent à s'agiter et à interagir entre elles. Cette énergie qui subsiste quand le corps est globalement au repos est appelée **énergie interne**.

Une loi fondamentale et générale de la physique assure que l'énergie d'un système se conserve à condition de lui interdire tout échange avec le milieu extérieur : le système est alors isolé et son **énergie totale** est fixée et constante au cours du temps. Elle est dite conservative.

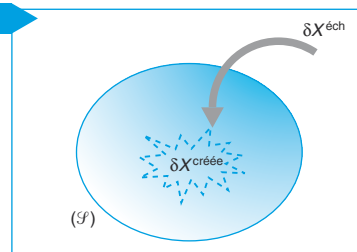
2.1. À la recherche d'une énergie conservative : l'énergie totale

2.1.1. Grandeur extensive conservative

Entre les deux instants voisins t et $t + dt$, la variation dX de la grandeur extensive X d'un système délimité par la surface $\mathcal{S}$ s'écrit :

$$dX = X(t + dt) - X(t) = \delta X^{\text{éch}} + \delta X^{\text{créée}}.$$

Fig. 4



Le bilan se répartit de la façon suivante :

- (i) $\delta X^{\text{éch}}$ est échangée par le système avec le milieu extérieur au travers de la frontière qui les sépare. Cet échange est positif s'il est effectivement reçu par le système et négatif s'il est cédé par le système au milieu extérieur.
- (ii) $\delta X^{\text{créée}}$ est produite au sein du système. Ce terme de création est positif s'il y a production de la grandeur X et négatif s'il y a disparition de la grandeur X .

La variation de la grandeur X entre l'état d'équilibre initial A à l'instant t_A et l'état d'équilibre final B à l'instant t_B est :

$$\Delta X = \int_A^B dX = \underbrace{X(B)}_{\text{état final}} - \underbrace{X(A)}_{\text{état initial}}.$$

La **variation** ΔX est indépendante du processus suivi par le système au cours de la transformation et ne dépend que de l'état initial et de l'état final, dX est une **différentielle totale**.

Inversement, les **quantités** infinitésimales $\delta X^{\text{éch}}$ et $\delta X^{\text{créée}}$ échangées et créées par le système entre les instants t et $t + dt$ sont des **formes différentielles**. Les quantités $X^{\text{éch}}$ et $X^{\text{créée}}$ reçues et produites par le système entre les instants t_A et t_B sont obtenues par addition de ces valeurs infinitésimales et dépendent ainsi du chemin suivi ($\mathcal{C}$) :

$$X^{\text{éch}} = \int_{A(\mathcal{C})}^B \delta X^{\text{éch}} \quad \text{et} \quad X^{\text{créée}} = \int_{A(\mathcal{C})}^B \delta X^{\text{créée}}$$

Pour une transformation finie : $\Delta X = X^{\text{éch}} + X^{\text{créée}}$.

Une grandeur extensive est **conservative** si elle se conserve lorsque le système est isolé du milieu extérieur. Ceci se traduit par l'absence du terme de création :

$$X^{\text{créée}} = 0.$$

Remarque

Les notations $\Delta X^{\text{éch}}$ et $\Delta X^{\text{créée}}$ sont proscrites :
 ~~$\Delta X^{\text{éch}}$~~ et ~~$\Delta X^{\text{créée}}$~~ .

En effet :

(i) le système est isolé du milieu extérieur : $X^{\text{éch}} = 0$;

(ii) la grandeur X se conserve : $\Delta X = 0$.

Le bilan donne : $X^{\text{créée}} = \underbrace{\Delta X}_{=0} - \underbrace{X^{\text{éch}}}_{=0}$.

En conséquence, le terme de création est nul : $X^{\text{créée}} = 0$.

• *Exemple :*

Le montant du capital d'une société (exprimé en euros) est une grandeur conservative, sa variation est la quantité d'euros échangée avec le monde extérieur (la quantité d'euros entrant moins la quantité d'euros sortant).

Si le rôle de cette société est de produire des billets de banque et de détruire les billets usagers, alors l'euro devient une grandeur non conservative puisque le montant du capital est l'argent échangé avec le milieu extérieur plus l'argent produit, moins l'argent détruit au sein de la société.

2.1.2. Non-conservation de l'énergie mécanique

Considérons un verre de masse m abandonné sans vitesse initiale d'une hauteur H au-dessus d'un dallage. Il se brise en morceaux à son arrivée sur le sol. L'état final est l'état d'équilibre où tous les morceaux dispersés sont fixes.

L'altitude au sol est prise comme état de référence de l'énergie potentielle de pesanteur $\mathcal{E}_p^{\text{pes}}$. Adoptons le verre comme système. Dans le référentiel terrestre galiléen, le bilan énergétique donne pour valeurs successives de l'énergie cinétique, de l'énergie potentielle et de l'énergie mécanique, somme des deux précédentes :

État initial : $\mathcal{E}_C(\text{verre}_{\text{haut}/\mathcal{R}}) = 0$ $\mathcal{E}_p^{\text{pes}}(\text{verre}_{\text{haut}}) = mgH$ $\mathcal{E}_m(\text{verre}_{\text{haut}/\mathcal{R}}) = mgH$.

État final : $\mathcal{E}_C(\text{verre}_{\text{bas}/\mathcal{R}}) = 0$ $\mathcal{E}_p^{\text{pes}}(\text{verre}_{\text{bas}}) = 0$ $\mathcal{E}_m(\text{verre}_{\text{bas}/\mathcal{R}}) = 0$.

Le verre n'est pas isolé car il interagit avec l'air ambiant et le dallage, la variation de son énergie mécanique est non nulle au cours de la transformation :

$$\Delta \mathcal{E}_m(\text{verre}/\mathcal{R}) = \mathcal{E}_m(\text{verre}_{\text{bas}/\mathcal{R}}) - \mathcal{E}_m(\text{verre}_{\text{haut}/\mathcal{R}}) = -mgH.$$

2.1.3. Conservation de l'énergie totale d'un système isolé

L'idée est d'étendre le système à tout ce qui interagit {verre, air, dallage} et de le caractériser par une valeur numérique **constante** : son **énergie totale** $\mathcal{E}$ (exprimée en joules). Elle prend en compte toutes les formes d'énergies : l'énergie mécanique macroscopique de chacun des constituants, mais aussi leurs énergies internes U d'origine microscopique.

$$\mathcal{E} = \underbrace{\mathcal{E}_C(\text{verre}/\mathcal{R}) + \mathcal{E}_p^{\text{pes}}(\text{verre})}_{\mathcal{E}_m(\text{verre}/\mathcal{R})} + \underbrace{\mathcal{E}_p^{\text{pes}}(\text{air ambiant})}_{\text{L'air est macroscopiquement au repos}} + U(\text{verre}) + U(\text{air ambiant}) + U(\text{dallage})$$

Le choc est violent mais affecte surtout le verre et très peu les états thermodynamiques du sol et de l'air dont l'énergie potentielle de pesanteur n'a pas non plus été modifiée. En conséquence, avant et après le choc, nous pouvons écrire la conservation suivante :

$$\mathcal{E}_p^{\text{pes}}(\text{air ambiant}) + U(\text{air ambiant}) + U(\text{dallage}) \approx \text{Cte.}$$

Ainsi la conservation de l'énergie totale du système isolé s'écrit :

$$\Delta \mathcal{E} \approx \underbrace{\Delta \mathcal{E}_m(\text{verre}/\mathcal{R})}_{-mgH} + \Delta U(\text{verre}) = 0.$$

L'augmentation de l'énergie interne du verre est liée à son changement de structure et à un degré moindre, à la variation de sa température :

$$\Delta U(\text{verre}) = U_{\text{finale}}(\text{verre}) - U_{\text{initiale}}(\text{verre}) \approx mgH.$$

Remarque

Afin de pouvoir étudier séparément le mouvement d'ensemble du système (c'est-à-dire le mouvement de G) et le mouvement dû à l'interaction des particules, on associe au système le référentiel barycentrique $\mathcal{R}^*$: ce référentiel, en mouvement par rapport à $\mathcal{R}$, a G pour origine et ses axes restent parallèles aux axes du repère du référentiel $\mathcal{R}$.

Remarque

Le travail des forces intérieures est indépendant du référentiel.

2.2. Énergie interne

2.2.1. Énergie cinétique d'un système de points matériels déformable

Considérons le système thermodynamique $\mathcal{S}$ fermé, de masse M et constitué d'un très grand nombre de particules. Son énergie cinétique se décompose en deux termes :

- (i) le premier terme est macroscopique, il correspond au mouvement d'ensemble de $\mathcal{S}$ dans le référentiel du laboratoire $\mathcal{R}$. C'est l'énergie cinétique d'un point confondu avec G et affecté de la masse totale M du système ;
- (ii) le second terme est microscopique, il correspond à l'énergie cinétique propre de $\mathcal{S}$ mesurée dans le référentiel barycentrique $\mathcal{R}^*$. Il caractérise le mouvement d'agitation moléculaire du système autour de G .

Le théorème de Kœnig pour l'énergie cinétique s'écrit :

$$\mathcal{E}_C^{\text{totale}}(\mathcal{S}/\mathcal{R}) = \underbrace{\frac{1}{2}Mv_G^2}_{\text{énergie cinétique d'ensemble}} + \underbrace{\mathcal{E}_C^*(\mathcal{S})}_{\text{énergie cinétique barycentrique}} = \underbrace{\mathcal{E}_C^{\text{macro}}}_{\text{mouvement d'ensemble du système}} + \underbrace{\mathcal{E}_C^{\text{micro}}}_{\text{agitation moléculaire ou thermique}}.$$

2.2.2. Application du théorème de l'énergie cinétique

Le **théorème de l'énergie cinétique** relie la variation d'énergie cinétique du système aux travaux des forces intérieures et extérieures au système au cours d'une transformation élémentaire :

$$d\mathcal{E}_C^{\text{totale}}(\mathcal{S}/\mathcal{R}) = \delta W_{\text{int}} + \delta W_{\text{ext}/\mathcal{R}}.$$

Séparons les travaux des forces conservatives (dérivant d'une énergie potentielle) des travaux des forces non conservatives en ajoutant l'**hypothèse fondamentale** :

Les forces intérieures sont conservatives, elles dérivent d'une **énergie potentielle d'interaction**.

Commentaires :

- L'hypothèse fondamentale adoptée n'est pas contradictoire avec l'existence de forces de frottement non conservatives à l'échelle macroscopique. Ce sont des modèles phénoménologiques tirés de l'expérience et seulement valables dans un certain contexte expérimental. En dernière analyse, ces forces découlent d'interactions microscopiques d'origine électromagnétique conservatives.

Ainsi :

$$\begin{cases} \delta W_{\text{int}} = -d\mathcal{E}_{P,\text{int}} \\ \delta W_{\text{ext}/\mathcal{R}} = \delta W_{\text{ext}/\mathcal{R}}^c + \delta W_{\text{ext}/\mathcal{R}}^{\text{nc}} = -d\mathcal{E}_{P,\text{ext}/\mathcal{R}} + \delta W_{\text{ext}/\mathcal{R}}^{\text{nc}} \end{cases}$$

- L'énergie potentielle des forces intérieures est indépendante du référentiel car elle ne dépend que des positions relatives des particules. La variation de l'énergie cinétique du système devient :

$$d\mathcal{E}_C^{\text{totale}}(\mathcal{S}/\mathcal{R}) = -d\mathcal{E}_{P,\text{int}} - d\mathcal{E}_{P,\text{ext}/\mathcal{R}} + \delta W_{\text{ext}/\mathcal{R}}^{\text{nc}}.$$

En décomposant l'énergie cinétique totale du système $\mathcal{S}$, on obtient :

$$d(\mathcal{E}_C^{\text{macro}} + \mathcal{E}_C^{\text{micro}}) = -d\mathcal{E}_{P,\text{int}} - d\mathcal{E}_{P,\text{ext}/\mathcal{R}} + \delta W_{\text{ext}/\mathcal{R}}^{\text{nc}}.$$

Remarque
L'énergie totale inclut $\mathcal{E}_{P, \text{ext}/\mathcal{R}}$ et $\mathcal{E}_{P, \text{int}}$ définies à une constante additive près.

La réorganisation de cette équation fait apparaître l'énergie totale $\mathcal{E}$ du système :

$$d\mathcal{E} = d \left(\underbrace{\mathcal{E}_C^{\text{macro}}}_{\text{déplacement d'ensemble du système}} + \underbrace{\mathcal{E}_{P, \text{ext}/\mathcal{R}}}_{\text{énergie potentielle des forces extérieures}} + \underbrace{\mathcal{E}_C^{\text{micro}}}_{\text{agitation moléculaire}} + \underbrace{\mathcal{E}_{P, \text{int}}}_{\text{interaction des particules entre elles}} \right) = \delta W_{\text{ext}/\mathcal{R}}^{\text{nc}}.$$

Cette énergie est conservative, car elle est constante en l'absence d'échange avec le milieu extérieur : $\delta W_{\text{ext}/\mathcal{R}}^{\text{nc}} = 0$ d'où $d\mathcal{E} = 0$.

Elle se décompose en deux termes :

$$\mathcal{E} = \underbrace{\mathcal{E}_C^{\text{macro}} + \mathcal{E}_{P, \text{ext}/\mathcal{R}}}_{\substack{\text{énergie mécanique} \\ \text{terme macroscopique}}} + \underbrace{\mathcal{E}_C^{\text{micro}} + \mathcal{E}_{P, \text{int}}}_{\substack{\text{énergie interne} \\ \text{terme microscopique}}}.$$

L'énergie totale du système est définie à une constante additive près.

L'énergie totale $\mathcal{E}$ du système est la somme de son énergie cinétique macroscopique $\mathcal{E}_C^{\text{macro}}$, de l'énergie potentielle des forces extérieures $\mathcal{E}_{P, \text{ext}/\mathcal{R}}$ et de son énergie interne U .

On appelle énergie interne U d'un système macroscopique son énergie mesurée dans le référentiel galiléen par rapport auquel il est au repos.

Un système macroscopiquement au repos est sans mouvement d'ensemble ($\mathcal{E}_C^{\text{macro}} = 0$) et son énergie potentielle $\mathcal{E}_{P, \text{ext}/\mathcal{R}}$ constante est prise égale à 0 (état de référence de l'énergie potentielle). Dans ce cas : $\mathcal{E} = U = \mathcal{E}_C^{\text{micro}} + \mathcal{E}_{P, \text{int}}$.

Comme l'énergie totale, l'énergie interne du système est définie à une constante additive près. L'énergie interne U prend en compte l'agitation moléculaire et l'interaction des particules entre elles.

- (i) $\mathcal{E}_C^{\text{micro}}$ est l'énergie cinétique des particules microscopiques mesurée dans le référentiel barycentrique du système. La température T du système est « image » de son agitation moléculaire.
- (ii) $\mathcal{E}_{P, \text{int}}$ est l'énergie potentielle interne du système associée à toutes les forces intérieures entre les particules microscopiques (interactions principalement d'origine électromagnétique). Elle dépend des distances intermoléculaires et donc du volume V du système. Elle est définie à une constante additive près.

L'énergie interne dépend ainsi des variables d'état T et V .

$$U(T, V) = \mathcal{E} - (\mathcal{E}_C^{\text{macro}} + \mathcal{E}_{P, \text{ext}/\mathcal{R}}) = \underbrace{\mathcal{E}_C^{\text{micro}}}_{\substack{\text{agitation} \\ \text{moléculaire} \\ \text{ou thermique}}} + \underbrace{\mathcal{E}_{P, \text{int}}}_{\substack{\text{interactions entre} \\ \text{les particules}}}$$

Commentaires : les particules microscopiques qui constituent le système ont une structure interne et des formes d'énergie souvent très importantes leur sont associées. Ces structures restant stables au cours des transformations thermodynamiques envisagées, la contribution de ces énergies est constante. Elle peut être ignorée sans inconvénient puisque l'énergie interne est, comme l'énergie totale, définie à une constante additive près.

2.3. Énergie échangée au cours d'une transformation

Remarque

La variation d'énergie mécanique doit être nulle ou négligeable par rapport à la variation d'énergie interne du système pour que $d\mathcal{E} = dU$ ou $d\mathcal{E} \approx dU$.

Lorsque le système est macroscopiquement au repos et à énergie potentielle extérieure constante (le poids est appliqué au centre de masse fixe du système) la variation de l'énergie interne U se confond avec la variation de l'énergie totale $\mathcal{E}$ du système.

$$d\mathcal{E} = dU = \delta W_{\text{ext}/\mathcal{R}}^{\text{nc}}$$

Nous allons séparer $\delta W_{\text{ext}/\mathcal{R}}^{\text{nc}}$ en deux termes : le travail et la chaleur reçus par le système.

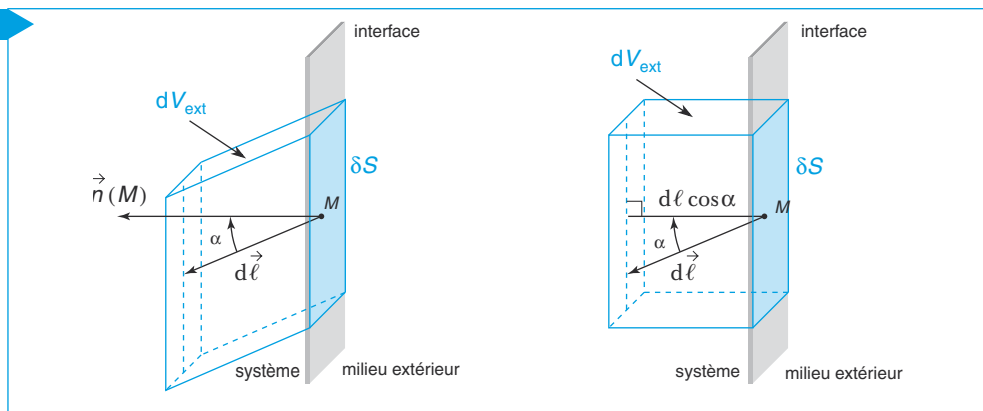
2.3.1. Travail des forces de pression reçu par le système

a. Expression générale

Le milieu extérieur exerce sur le système une pression extérieure P_{ext} bien définie tout au long de la transformation. Dans les états initial A et final B , cette pression maintient le volume du système respectivement aux valeurs fixées V_A et V_B . Au cours de la transformation, les forces de pression extérieures effectuent un certain travail pour faire varier le volume V du système.

Considérons un point M de l'interface entre le système et le milieu extérieur. L'élément de surface en ce point est caractérisé par le vecteur $\delta \vec{S} = \delta S \vec{n}(M)$ normal en M à l'interface, de module égal à l'aire de la surface et orienté du milieu extérieur vers le système.

Fig. 5



Lors du déplacement du point M de $d\vec{\ell}$, la force de pression extérieure $\vec{F}_{\text{ext}} = P_{\text{ext}} \delta \vec{S}$ effectue le travail élémentaire :

$$\delta W_p = \vec{F}_{\text{ext}} \cdot d\vec{\ell} = P_{\text{ext}} \delta \vec{S} \cdot d\vec{\ell} = P_{\text{ext}} \delta S \vec{n}(M) \cdot d\vec{\ell} = P_{\text{ext}} \delta S d\ell \cos \alpha = P_{\text{ext}} dV_{\text{ext}}.$$

Ainsi :

$$\delta W_p = P_{\text{ext}} dV_{\text{ext}}$$

dV_{ext} est l'accroissement de volume du milieu extérieur qui accompagne le déplacement $d\vec{\ell}$ du point M . Le volume total de l'ensemble {système, milieu extérieur} étant constant, l'accroissement algébrique du volume V du système est :

$$dV = -dV_{\text{ext}}.$$

L'équilibre mécanique est atteint par échange de volume entre le système et le milieu extérieur. Le travail reçu par le système au cours d'une transformation élémentaire quelconque est donc :

$$\delta W_p = -P_{\text{ext}} dV$$

Pour une transformation finie allant de l'état d'équilibre initial A à l'état d'équilibre final B , les forces de pression extérieures effectuent le travail :

$$W_{pA \rightarrow B(\mathcal{C})} = - \int_{V_{A(\mathcal{C})}}^{V_B} P_{\text{ext}} dV$$

L'intégrale est prise le long du chemin $(\mathcal{C})$ suivi par la transformation.

b. Cas des évolutions quasi-statiques et mécaniquement réversibles

Une transformation quasi-statique est mécaniquement réversible si tout au long de l'évolution, la pression extérieure est égale à la pression du système : $P_{\text{ext}} = P$.

$$\delta W_p = -P dV$$

Lorsque la transformation est réversible, elle est nécessairement mécaniquement réversible et son expression est aussi :

$$\delta W_p^{\text{rév}} = -P dV$$

c. Caractère non conservatif du travail des forces de pression

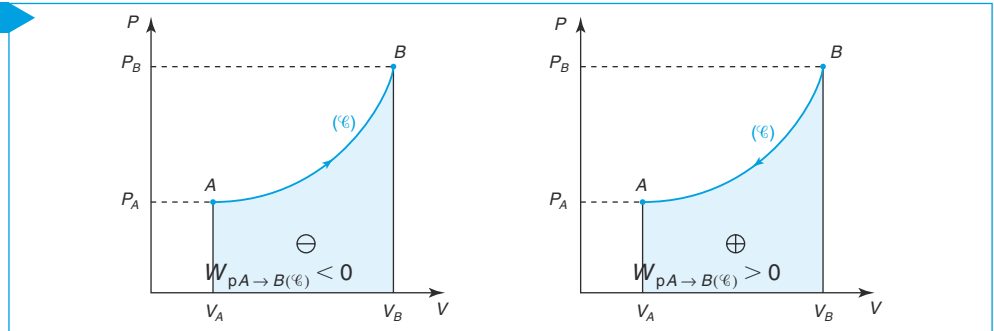
L'intérêt du diagramme de Clapeyron est qu'il permet de « visualiser » le travail reçu par le système au cours d'une transformation. Pour qu'il puisse être établi, il faut que la pression du système soit définie et que le chemin $(\mathcal{C})$ suivi par le système tout au long de l'évolution soit connu.

Considérons pour cela une transformation mécaniquement réversible, l'expression du travail effectué par les forces de pression et reçu par le système est :

$$W_{pA \rightarrow B(\mathcal{C})} = - \int_{V_{A(\mathcal{C})}}^{V_B} P dV = -\mathcal{A}.$$

Cette intégrale est calculable si l'expression de la pression en fonction du volume est connue, elle représente l'opposé de l'aire $\mathcal{A}$ de la surface située entre la courbe $P(V)$ et l'axe des abscisses. Considérons les deux cas de la figure 6.

Fig. 6

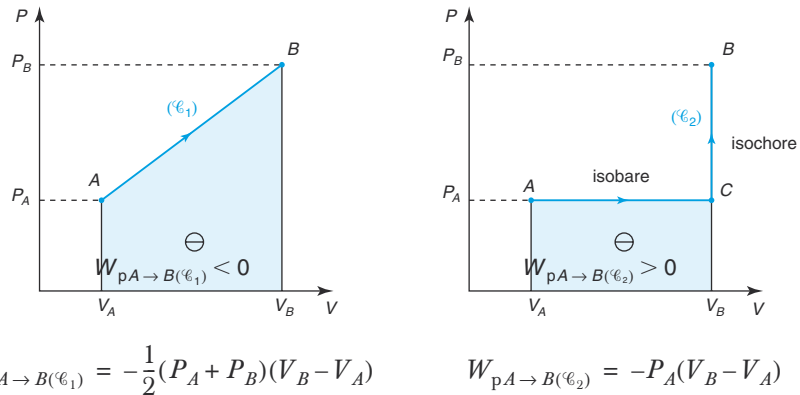


Retenons que :

- (i) dans le sens $A \rightarrow B$: une augmentation du volume du système correspond à un travail négatif fourni par le milieu extérieur au système : le système est **moteur** et cède en fait du travail au milieu extérieur ;
- (ii) dans le sens $B \rightarrow A$: une diminution du volume du système correspond à un travail positif fourni par le milieu extérieur au système : le système est **récepteur**.

Pour « visualiser » le caractère non conservatif du travail, considérons deux chemins $(\mathcal{C}_1)$ et $(\mathcal{C}_2)$ permettant de passer de l'état d'équilibre A à l'état d'équilibre B : l'aire $\mathcal{A}$ de la surface située entre la courbe $P(V)$ et l'axe des abscisses est différente dans les deux cas de la figure 7.

Fig. 7



Remarque
La notation $\Delta W^{\text{éch}}$
est à bannir.

Le travail reçu par le système dépend du chemin adopté par la transformation pour aller de A à B, le travail échangé au cours d'une transformation élémentaire est la forme différentielle $\delta W^{\text{éch}}$.

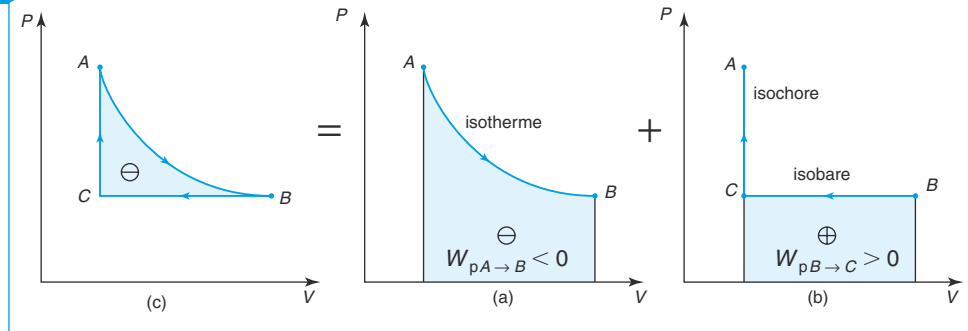
d. Cas des transformations cycliques

Lorsque le système décrit un cycle, il revient à son état initial après avoir subi une suite de transformations. Le travail reçu par le système au cours du cycle ($\mathcal{C}$) est l'intégrale curviligne sur le parcours fermé définissant la transformation :

$$W_{pA \rightarrow A(\mathcal{C})} = - \oint_{(\mathcal{C})} P dV.$$

Le cycle ABCA est obtenu par l'enchaînement suivant (fig. 8) :

Fig. 8



- (i) une détente isotherme AB, le travail $W_{pA \rightarrow B}$ reçu par le système est négatif et sa valeur absolue est donnée par l'aire sous l'arc $\widehat{AB}$;
- (ii) une compression isobare BC, le travail $W_{pB \rightarrow C}$ reçu par le système est positif et plus faible que $|W_{pA \rightarrow B}|$, sa valeur est donnée par l'aire sous le segment BC ;
- (iii) une transformation isochore CA, le système, à volume constant au cours de cette étape, n'échange aucun travail avec le milieu extérieur et $W_{pC \rightarrow A} = 0$.

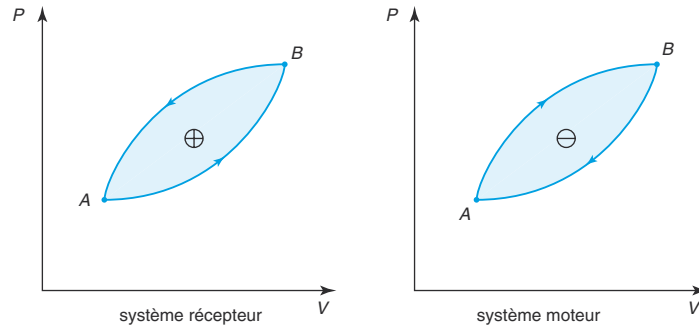
Le travail total fourni au système au cours du cycle est obtenu par :

$$W = W_{pA \rightarrow B} + W_{pB \rightarrow C} + W_{pC \rightarrow A} = -|W_{pA \rightarrow B}| + W_{pB \rightarrow C} < 0.$$

Le résultat (c) est la superposition des aires (a) et (b). Les secteurs de signes opposés s'annulent et le travail algébriquement reçu par le système est égal à l'aire intérieure à la repré-

sensation du cycle en diagramme de Clapeyron : ce travail est négatif si le cycle est décrit dans le sens horaire et positif si le cycle est décrit dans le sens trigonométrique.

Retenons :



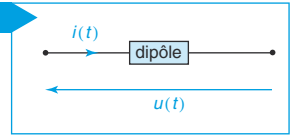
2.3.2. Travail utile reçu par le système

Le travail utile δW_u est le travail échangé, autre que celui des forces de pression, par le système avec le milieu extérieur au cours d'une transformation infinitésimale.

• *Exemple :*

Le système est un dipôle parcouru par le courant $i(t)$ échangeant de l'énergie d'origine électrique avec le milieu extérieur, il est représenté sur la figure 9 dans la convention thermodynamique récepteur.

Fig. 9



La puissance électrique reçue par le système est :

$$\mathcal{P}^{\text{elec}} = \frac{\delta W^{\text{elec}}}{dt} = u(t) i(t).$$

En notant $dq = i dt$ la charge reçue par le dipôle pendant la durée infinitésimale dt , le travail électrique reçu par le dipôle est :

$$\delta W^{\text{elec}} = u(t) i(t) dt = u(t) dq(t).$$

Au cours d'une transformation finie de l'état d'équilibre A à l'état d'équilibre B , le travail utile reçu par le système est :

$$W_{A \rightarrow B}^{\text{elec}} = \int_{A(\mathcal{E})}^B u(t) dq(t).$$

2.3.3. Chaleur reçue par le système

Le système est macroscopiquement au repos et peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur sous forme de travail mais aussi de chaleur.

L'accroissement de l'énergie interne au cours d'une transformation infinitésimale s'exprime de façon générale par :

$$dU = \delta W^{\text{éch}} + \delta Q^{\text{éch}} = \delta W_p + \delta W_u + \delta Q^{\text{éch}}.$$

La contribution $\delta W^{\text{éch}}$ à la modification de l'énergie interne a été établie, l'équation suivante constitue la définition de la quantité de chaleur échangée :

$$\delta Q^{\text{éch}} = dU - \delta W^{\text{éch}}$$

Au cours d'une transformation finie de l'état d'équilibre A à l'état d'équilibre B :

$$Q_{A \rightarrow B(\mathcal{E})} = U(B) - U(A) - W_{A \rightarrow B(\mathcal{E})}.$$

Remarque
La notation $\Delta Q^{\text{éch}}$
est à bannir.

$Q_{A \rightarrow B}(\mathcal{C})$ dépend des états initial A et final B , mais aussi du chemin suivi ($\mathcal{C}$) par la transformation. La chaleur échangée au cours d'une transformation élémentaire est la forme différentielle $\delta Q^{\text{éch}}$.

2.4. Expression analytique du premier principe

2.4.1. Transformation finie

Considérons une transformation thermodynamique finie qui amène le système étudié d'un état d'équilibre initial A à un état d'équilibre final B . Au cours de cette évolution ($\mathcal{C}$) que nous prendrons pour simplifier à nombre de moles constant, la variation de l'énergie totale $\mathcal{E}$ du système est égale à la somme algébrique des quantités d'énergie thermique $Q_{A \rightarrow B}(\mathcal{C})$ reçue du milieu extérieur et des travaux des actions extérieures appliquées au système $W_{A \rightarrow B}(\mathcal{C})$:

$$\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}(B) - \mathcal{E}(A) = Q_{A \rightarrow B}(\mathcal{C}) + W_{A \rightarrow B}(\mathcal{C})$$

Cette équation constitue un bilan énergétique.

Dans le cas très fréquent où la variation de l'énergie mécanique du système est nulle ou très faible devant la variation de son énergie interne, le premier principe s'écrit :

$$\Delta U = U(B) - U(A) = Q_{A \rightarrow B}(\mathcal{C}) + W_{A \rightarrow B}(\mathcal{C})$$

L'énergie totale et l'énergie interne sont des **fonctions d'état**. Ceci signifie que la somme $Q_{A \rightarrow B}(\mathcal{C}) + W_{A \rightarrow B}(\mathcal{C})$ ne dépend pas de la transformation ($\mathcal{C}$) mais uniquement de l'état initial A et de l'état final B .

2.4.2. Transformation élémentaire

Pour une transformation infinitésimale, l'état final est infiniment voisin de l'état initial. L'accroissement infinitésimal de la fonction $\mathcal{E}$ des variables d'état (ou fonction d'état) est :

$$d\mathcal{E} = d(\mathcal{E}_m + U) = \delta Q^{\text{éch}} + \delta W^{\text{éch}}$$

Si la variation d'énergie macroscopique est nulle ou négligeable devant la variation d'énergie interne ($d\mathcal{E}_m = 0$ ou $d\mathcal{E}_m \ll dU$), le premier principe s'écrit sous la forme la plus courante :

$$dU = \delta Q^{\text{éch}} + \delta W^{\text{éch}}$$

Nous nous placerons dans cette situation dans ce qui suit.

Le travail élémentaire reçu par le système se décompose de la façon suivante :

$$\delta W^{\text{éch}} = \underbrace{\delta W_p}_{\text{travail des forces de pression}} + \underbrace{\delta W_u}_{\text{travail utile}}.$$

En conséquence, le premier principe prend la forme :

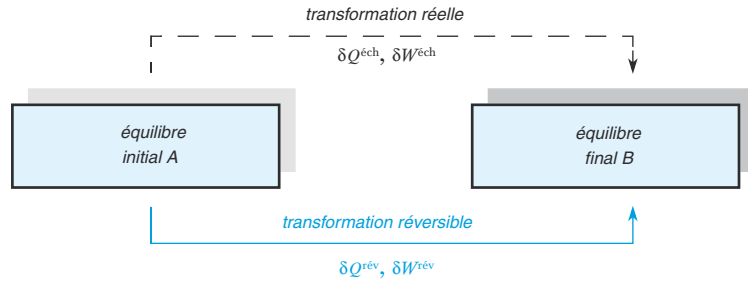
$$dU = \delta Q^{\text{éch}} + \delta W_p + \delta W_u$$

Commentaires :

- (i) Le premier principe affirme l'équivalence entre le travail et la chaleur : les transferts d'énergie entre le système et le milieu extérieur peuvent s'effectuer soit par le travail des forces extérieures appliquées au système soit par un flux de chaleur au travers des parois diathermes qui délimitent le système.

Remarque
Rappelons qu'une transformation infinitésimale correspond au passage d'un état d'équilibre du système à un état d'équilibre voisin.

- (ii) Si l'on connaît la nature du système étudié et la forme de son énergie interne $U(T, V)$, la détermination du travail fourni par le milieu extérieur permet l'accès à la quantité de chaleur reçue par le système : $\delta Q^{\text{éch}} = dU - \delta W^{\text{éch}}$.
- (iii) U étant une fonction d'état, sa variation est indépendante du chemin suivi. Pour qu'interviennent dans l'expression du premier principe exclusivement les grandeurs associées au système et non pas celles qui décrivent le milieu extérieur, on peut associer à la transformation réelle irréversible une transformation réversible admettant même état initial et même état final :



Le premier principe entraîne :
$$dU = \underbrace{\delta Q^{\text{éch}} + \delta W^{\text{éch}}}_{\text{transformation réelle}} = \underbrace{\delta Q^{\text{rév}} + \delta W^{\text{rév}}}_{\text{transformation réversible}}.$$

Pour un système où le seul travail est celui des forces de pression :

$$dU = \delta Q^{\text{éch}} + \overbrace{P_{\text{ext}} dV_{\text{ext}}}^{\text{grandeurs du milieu extérieur}} = \delta Q^{\text{éch}} - P_{\text{ext}} dV = \underbrace{\delta Q^{\text{rév}} - \overbrace{P dV}^{\text{grandeurs du système}}}_{\text{transformation réversible}}.$$

- (iv) Lorsque le système est isolé du milieu extérieur : $\delta Q^{\text{éch}} = 0$ et $\delta W^{\text{éch}} = 0$. Son énergie interne U est constante et est une variable d'état qui caractérise le système à l'équilibre macroscopique.

Le premier principe de la thermodynamique est un **principe de conservation**, il exprime la conservation de l'énergie : la variation de l'énergie interne du système implique un échange d'énergie entre le système et le milieu extérieur.

Attention

$$\delta Q^{\text{éch}} \neq \delta Q^{\text{rév}} \text{ et } \delta W^{\text{éch}} \neq \delta W^{\text{rév}}.$$

3 Conséquences du premier principe

Le système étudié est homogène, soumis aux seules forces de pression et macroscopiquement au repos : aucune partie macroscopique n'est en mouvement et il n'est soumis à aucun champ de force extérieur. Le premier principe de la thermodynamique appliqué au système au cours d'une transformation finie quelconque de l'état d'équilibre initial A à l'état d'équilibre final B s'écrit :

$$\Delta U = U_B - U_A = Q_{A \rightarrow B} + W_{A \rightarrow B} = Q_{A \rightarrow B} - P_{\text{ext}}(V_B - V_A).$$

3.1. Transformations à volume constant

Lorsque le volume V du système est inchangé ($V_A = V_B$), les forces pressantes extérieures ne travaillent pas :

$$\Delta U = U_B - U_A = Q_{V A \rightarrow B}.$$

La quantité de chaleur reçue par le système au cours d'une transformation isochore est la variation de son énergie interne entre l'état final B et l'état initial A .

3.2. Transformations à pression constante

Considérons une transformation monobare de l'état d'équilibre initial A à l'état d'équilibre final B : la pression extérieure P_{ext} est constante. Puisque les états A et B sont des états d'équilibre, les pressions internes au système vérifient : $P_A = P_B = P_{\text{ext}}$.

La pression du système n'est pas nécessairement définie au cours de la transformation.

3.2.1. Introduction et définition de l'enthalpie du système

Le premier principe s'écrit : $\Delta U = U_B - U_A = Q_{p A \rightarrow B} - P_{\text{ext}}(V_B - V_A)$.

D'où :

$$(U_B + \underbrace{P_{\text{ext}} V_B}_{P_B V_B}) - (U_A + \underbrace{P_{\text{ext}} V_A}_{P_A V_A}) = Q_{p A \rightarrow B}.$$

La quantité de chaleur reçue par le système sous une pression constante apparaît comme l'accroissement d'une fonction ($U + PV$) entre l'état initial A et l'état final B :

$$\underbrace{(U_B + P_B V_B)}_{H_B} - \underbrace{(U_A + P_A V_A)}_{H_A} = Q_{p A \rightarrow B}.$$

L'enthalpie notée H est une **fonction d'état** comme l'énergie interne U et le produit PV :

$$H = U + PV$$

L'enthalpie H , comme U , est une grandeur extensive définie à une constante additive près. Son unité légale est le joule (symbole J).

Les transferts thermiques mis en jeu lors des réactions chimiques ou lors du changement de phase d'un corps pur s'effectuant sous pression atmosphérique constante, la quantité de chaleur reçue par le système est :

$$\Delta H = H_B - H_A = Q_{p A \rightarrow B}$$

3.2.2. Capacité thermique à pression constante

Les variables adaptées à l'enthalpie H sont T et P : $H(T, P)$.

Écrivons la différentielle totale de la fonction d'état $H(T, P)$ associée à un fluide homogène quelconque :

$$dH = \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P}_{C_p} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP.$$

La **capacité thermique à pression constante** du fluide est définie par :

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

La capacité thermique définie comme le rapport d'une grandeur extensive par une grandeur intensive est extensive et s'exprime en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$. On lui associe pour n moles d'une phase homogène de masse m et de masse molaire M les grandeurs intensives suivantes (inscrites dans les tables thermodynamiques) :

- la **capacité thermique molaire à pression constante** : $C_{Pm} = \frac{C_P}{n}$ ($\text{en J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;
- la **capacité thermique massique à pression constante** : $\bar{c}_p = \frac{C_P}{m} = \frac{C_{Pm}}{M}$ ($\text{en J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$).

3.3. Enthalpie du gaz parfait

L'équation d'état d'un gaz parfait est :

$$PV = nRT.$$

L'énergie interne U du gaz parfait ne dépend que de la température T . On dit que le gaz parfait obéit à la *première loi de Joule* :

$$dU_{\text{GP}}(T) = C_V(T) dT$$

3.3.1. Seconde loi de Joule

Pour un système de n moles de ce gaz :

$$H_{\text{GP}}(T) = U_{\text{GP}}(T) + PV = U_{\text{GP}}(T) + nRT \quad (1)$$

L'enthalpie du gaz parfait ne dépend que de la température T . On dit que le gaz parfait obéit à la *seconde loi de Joule*.

La différentielle totale de la fonction d'état $H(T, P)$ donne pour le gaz parfait :

$$dH_{\text{GP}}(T) = \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P}_{C_P} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T}_0 dP.$$

D'où l'expression différentielle de la seconde loi de Joule :

$$dH_{\text{GP}}(T) = C_P(T) dT$$

La capacité thermique à pression constante du gaz parfait ne dépend que de la température.

Cas du gaz parfait monoatomique :

$$\bullet H_{\text{GPM}} = U_{\text{GPM}} + PV = \frac{3}{2}nRT + nRT$$

$$H_{\text{GPM}} = \frac{5}{2}nRT$$

$$\bullet C_P = \frac{dH_{\text{GPM}}}{dT} = \frac{5}{2}nR$$

3.3.2. Relation de Mayer

En différentiant l'équation (1) :

$$dH_{GP}(T) = dU_{GP}(T) + nRdT.$$

Soit

$$C_P dT = C_V dT + nRdT.$$

Cette relation étant vérifiée pour toute variation de température, on obtient la *relation de Mayer* pour n moles de gaz parfait :

$$C_P - C_V = nR$$

En divisant cette relation par n interviennent les capacités thermiques molaires :

$$C_{Pm} - C_{Vm} = R$$

Remarquons que :

$$C_P > C_V \quad \text{et} \quad C_{Pm} > C_{Vm}.$$

3.3.3. Rapport des capacités thermiques

Ce coefficient supérieur à 1 est défini par :

$$\gamma(T) = \frac{C_P(T)}{C_V(T)} = \frac{C_{Pm}(T)}{C_{Vm}(T)}$$

En résolvant ce système de deux équations à deux inconnues

$$\begin{cases} C_{Pm} - C_{Vm} = R \\ \gamma = \frac{C_{Pm}}{C_{Vm}} \end{cases}$$

on obtient les expressions à connaître :

$$C_{Vm} = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$C_{Pm} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

ou

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$$

$$C_P = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1}$$

3.3.4. Transformation adiabatique, mécaniquement réversible d'un gaz parfait : loi de Laplace

Nous allons voir que les variations des variables d'état P , V et T sont corrélées dans cette situation.

Le premier principe de la thermodynamique appliqué à un système homogène fermé quelconque soumis aux seules forces de pression au cours d'une transformation élémentaire donne :

$$dU = \delta Q^{\text{éch}} + \underbrace{\delta W_u}_0 + \delta W_p = \delta Q^{\text{éch}} - P_{\text{ext}} dV.$$

L'accroissement de l'enthalpie du système est :

$$dH = d(U + PV) = \underbrace{\delta Q^{\text{éch}} - P_{\text{ext}} dV}_{dU} + P dV + V dP.$$

D'où les équations :

$$dU = \delta Q^{\text{éch}} - P_{\text{ext}} dV$$

$$dH = \delta Q^{\text{éch}} + (P - P_{\text{ext}}) dV + V dP.$$

- *Hypothèse 1* : la transformation est adiabatique $\delta Q^{\text{éch}} = 0$:

$$dU = -P_{\text{ext}} dV$$

$$dH = (P - P_{\text{ext}}) dV + V dP$$

- *Hypothèse 2* : la transformation est mécaniquement réversible, à chaque instant la pression du système équilibre la pression extérieure : $P = P_{\text{ext}}$. Ainsi :

$$dU = -P dV$$

$$dH = V dP$$

- *Hypothèse 3* : le gaz est parfait, il obéit aux deux lois de Joule.

$$dU = -P dV = C_V dT$$

$$dH = V dP = C_P dT$$

Le rapport de ces deux équations donne :

$$\gamma = \frac{V dP}{-P dV}.$$

Si γ est supposé constant et **indépendant de la température T** , on obtient :

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = d(\ln P + \gamma \ln V) = 0.$$

Ce qui s'intègre en :

$$\ln P + \gamma \ln V = \text{cte.}$$

D'où la loi de Laplace à appliquer en vérifiant les trois hypothèses :

transformation adiabatique mécaniquement réversible gaz parfait	}	$PV^\gamma = \text{cte}$
--	---	--------------------------

Attention

Les trois constantes ci-contre ont des valeurs différentes.

L'utilisation de la loi des gaz parfaits $PV = nRT$ conduit aux équations de couplage pour les couples (T, V) et (T, P) :

$$TV^{\gamma-1} = \text{cte}$$

et

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cte}$$

3.4. Enthalpie d'une phase condensée (liquide ou solide)

L'équation d'état d'une phase condensée incompressible et indilatable est :

$$V = V_0 = \text{cte.}$$

La phase condensée considérée est décrite par les variables d'état T , P et V . La différentielle de la fonction enthalpie $H(T, P)$ s'écrit :

$$dH(T, P) = \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P}_{C_P(T, P)} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}_{\approx 0} dP.$$

Pour une phase condensée la variation de pression a peu d'effet sur la valeur de l'enthalpie H . Ainsi :

$$dH(T, \mathcal{R}) \approx C_P(T, \mathcal{R}) dT.$$

La différentielle de H est aussi :

$$dH = d(U + PV) = dU + \underbrace{P dV}_0 + \underbrace{\widetilde{V} dP}_{\text{peu d'effet}}.$$

volume faible

Le volume d'une phase condensée est constant et de faible dimension. Son enthalpie est peu sensible aux variations de pression, on peut écrire en première approximation :

$$dH(T) \approx dU(T).$$

En comparant pour la phase condensée $dU(T) \approx C_V(T) dT$ et $dH(T) \approx C_P(T) dT$, on constate que C_P est très proche de C_V : $C_P(T) \approx C_V(T) \approx C(T)$.

On parle de capacité thermique C d'une phase condensée sans préciser si elle est définie à pression ou à volume constant.

Pour une transformation élémentaire d'une phase condensée (liquide ou solide) de capacité thermique $C(T)$ dont la température varie de dT , retenons :

$$dH(T) \approx dU(T) \approx C(T) dT$$

Tableau récapitulatif

Modèle	Énergie interne	Enthalpie
Gaz parfait monoatomique	$U(T) = \frac{3}{2}nRT$ et $C_V = \frac{3}{2}nR$	$H(T) = \frac{5}{2}nRT$ et $C_P = \frac{5}{2}nR$
Gaz parfait polyatomique	$dU(T) = C_V(T) dT$ et $C_V \geq \frac{3}{2}nR$	$dH(T) = C_P(T) dT$ et $C_P \geq \frac{5}{2}nR$
Liquide ou solide	$dU(T) \approx C(T) dT$	$dH(T) \approx C(T) dT$

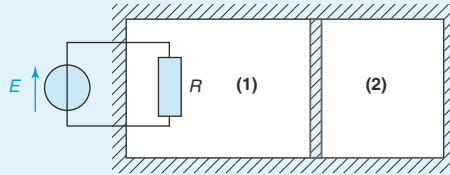
1 – Transformation couplée d'un gaz parfait

Un cylindre horizontal adiabatique et de volume $2V_0$ fixe est séparé en deux compartiments (1) et (2) par une paroi adiabatique mobile sans frottement. Dans l'état initial, chaque compartiment de volume V_0 contient une mole d'un gaz parfait de coefficient γ constant, sous la pression P_0 et à la température T_0 .

À partir de l'instant $t = 0$, le compartiment (1) est chauffé lentement par effet Joule à l'aide d'un conducteur ohmique de résistance R parcouru par un courant électrique jusqu'à ce que la pression finale dans le compartiment (1) soit égale à $P_1 = 5 P_0$. La paroi séparatrice est alors à l'équilibre.

Le chauffage est suffisamment lent pour supposer les évolutions quasi-statiques dans les deux compartiments.

Le schéma du dispositif est le suivant :



Les variables d'état des compartiments (1) et (2) seront indicées respectivement par 1 et 2. P_0 , V_0 et T_0 sont les données du problème.

- 1 Déterminer la pression P_2 . Écrire une relation simple entre V_1 , V_2 et V_0 .
- 2 La loi de Laplace s'applique-t-elle dans le compartiment (2) ? dans le compartiment (1) ? En déduire V_1 et V_2 .
- 3 Exprimer les températures finales T_1 et T_2 .
- 4 En appliquant le premier principe de la thermodynamique, déterminer successivement en fonction de T_0 , R et γ :
 - ΔU_2 : la variation d'énergie interne du gaz du compartiment (2) ;
 - Q_2 : la quantité de chaleur reçue par le gaz du compartiment (2) ;
 - W_2 : le travail des forces pressantes reçu par le gaz du compartiment (2) ;
 - ΔU_1 : la variation d'énergie interne du gaz du compartiment (1) ;
 - Q : la quantité de chaleur fournie par le conducteur ohmique ;
 - W_1 : le travail des forces pressantes reçu par le gaz du compartiment (1).

résolution méthodique

Dans chaque situation et problème de thermodynamique, il faut répondre aux questions suivantes :

[1] *Quel est le système étudié ?*

[2] *Quelles sont les variables qui caractérisent l'état d'équilibre de ce système ?*

Préciser l'état initial du système.

[3] *Ces variables d'état sont-elles reliées par une équation d'état ?*

Si le système est décrit par n variables d'état, $n - 1$ variables sont ainsi indépendantes.

[4] *Le système subit-il une transformation réversible, quasi-statique ou irréversible ?*

Si elle est irréversible, les variables d'état du système ne sont pas définies, il faut faire intervenir les paramètres extérieurs. Les causes d'irréversibilité à énumérer sont :

- (i) les phénomènes de frottement ;
- (ii) les transferts thermiques entre le système et le milieu extérieur ;
- (iii) les non-uniformités des variables d'état intensives n^* , P et T ;
- (iv) les réactions chimiques.

Si la transformation est suffisamment lente pour être quasi-statique, les variables d'état qui caractérisent le système sont définies mais diffèrent des valeurs à l'extérieur :

$$T_{\text{système}} \neq T_{\text{ext}}$$

$$P_{\text{système}} \neq P_{\text{ext}}$$

Si la transformation est mécaniquement réversible :

$$P_{\text{système}} = P_{\text{ext}}$$

Si la transformation est réversible, le système est à tout instant en équilibre avec le milieu extérieur :

$$T_{\text{système}} = T_{\text{ext}}$$

$$P_{\text{système}} = P_{\text{ext}}$$

[5] *Appliquer au système le premier principe de la thermodynamique*

Au cours d'une transformation élémentaire, dans le cas d'un système macroscopiquement au repos et soumis à aucun champ de force extérieur :

$$dU = \delta Q^{\text{éch}} + \delta W_p + \delta W_u.$$

Les variations d'énergie interne ou d'enthalpie peuvent s'écrire directement dans le cas :

$$(i) \text{ d'un gaz parfait } dU(T) = C_V(T) dT = \frac{nR}{\gamma(T) - 1} dT \text{ première loi de Joule ;}$$

$$dH(T) = C_p(T) dT = \frac{n\gamma(T)R}{\gamma(T) - 1} dT \text{ seconde loi de Joule ;}$$

$$(ii) \text{ d'une phase homogène condensée : } dU(T) \approx dH(T) \approx C(T) dT.$$

[6] *Quelles sont les contraintes extérieures imposées aux frontières du système ?*

Certains paramètres extérieurs (T_{ext} , P_{ext} , V_{ext}) peuvent être maintenus constants.

Les parois qui délimitent le système sont fixes : $V_{\text{ext}} = \text{cte} \Rightarrow$

$$\delta W_p = P_{\text{ext}} dV_{\text{ext}} = -P_{\text{ext}} dV = 0.$$

Les parois qui délimitent le système sont adiabatiques : $\delta Q^{\text{éch}} = 0.$

[7] *Quelles sont les contraintes internes au système ?*

Transformation isotherme : $T_{\text{système}} = \text{cte}.$

1

Cette question se réduit à un problème de mécanique : le principe fondamental de la statique appliqué à la paroi séparatrice dans le référentiel du laboratoire galiléen donne immédiatement l'égalité des pressions dans les deux compartiments.

La paroi séparatrice de section S est à l'équilibre dans le référentiel du laboratoire galiléen. Appliquons-lui le principe fondamental de la statique sachant qu'elle est soumise à :

- son poids : $\vec{P}$;
- la réaction de la paroi cylindrique : $\vec{R}$;
- la force pressante exercée par le gaz du compartiment (1) : $\vec{F}_1 \rightarrow \text{paroi} = P_1 S \vec{e}_x$;
- la force pressante exercée par le gaz du compartiment (2) : $\vec{F}_2 \rightarrow \text{paroi} = -P_2 S \vec{e}_x$.

Ainsi :

$$\underbrace{\vec{P} + \vec{R}}_{\substack{\vec{0} \\ \text{ces forces s'équilibrent} \\ \text{verticalement}}} + \vec{F}_1 \rightarrow \text{paroi} + \vec{F}_2 \rightarrow \text{paroi} = \vec{0}.$$

Suivant l'axe horizontal ($O ; \vec{e}_x$) :

$$\vec{F}_1 \rightarrow \text{paroi} + \vec{F}_2 \rightarrow \text{paroi} = (P_1 - P_2) S \vec{e}_x = \vec{0}.$$

Il y a donc égalité des pressions à l'équilibre mécanique final :

$$P_1 = P_2 = 5 P_0$$

D'autre part, le volume total du cylindre est constant :

$$V_1 + V_2 = 2 V_0$$

2

Il est important de vérifier les 3 conditions d'utilisation de la loi de Laplace appliquée à un système fermé de coefficient γ constant :

$$\left. \begin{array}{l} \text{transformation adiabatique} \\ \text{mécaniquement réversible} \\ \text{gaz parfait} \end{array} \right\} \begin{array}{l} PV^\gamma = \text{cte} \quad TV^{\gamma-1} = \text{cte} \\ T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cte}. \end{array}$$

Les équilibres de pression sont atteints rapidement. Le déplacement de la paroi est suffisamment lent pour que les pressions soient égales de part et d'autre de la paroi séparatrice lors d'un déplacement infinitésimal de celle-ci : la transformation est mécaniquement réversible.

Considérons pour système fermé le gaz contenu dans le compartiment (2) : c'est un gaz parfait qui subit une transformation mécaniquement réversible et adiabatique. La loi de Laplace lui est applicable.

Le gaz contenu dans le compartiment (1) subit une transformation non adiabatique : il échange de la chaleur avec le conducteur ohmique. La loi de Laplace ne lui est pas applicable.

$$\text{État initial du gaz (2)} \begin{cases} P_0 \\ V_0 \\ T_0 \end{cases} \quad \text{État final du gaz (2)} \begin{cases} P_2 = 5P_0 \\ V_2 \\ T_2 \end{cases}$$

La loi de Laplace permet d'accéder directement à V_2 :

$$P_0 V_0^\gamma = P_2 V_2^\gamma = 5P_0 V_2^\gamma.$$

Ainsi :

$$V_2 = \frac{1}{5^{\frac{1}{\gamma}}} V_0$$

Et $V_1 = 2V_0 - V_2$ implique :

$$V_1 = \left(2 - \frac{1}{5^{\frac{1}{\gamma}}}\right) V_0$$



Le système étudié est le gaz d'un compartiment. Les variables d'état qui le caractérisent au cours d'une transformation quasi-statique sont P , V et T . L'existence de l'équation d'état du gaz parfait permet de réduire à 2 le nombre des variables indépendantes. Les questions précédentes ont défini V et P , le paramètre T se déduit immédiatement de l'équation d'état.

L'équation d'état du gaz parfait du compartiment de gauche donne :

$$\text{État initial } P_0 V_0 = R T_0 \quad \text{État final } P_1 V_1 = R T_1.$$

Leur rapport donne :

$$T_1 = \frac{P_1}{P_0} \frac{V_1}{V_0} T_0.$$

D'où :

$$T_1 = \left(10 - 5^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right) T_0$$

L'équation d'état du gaz parfait du compartiment de droite donne :

$$\text{État initial } P_0 V_0 = R T_0 \quad \text{État final } P_2 V_2 = R T_2$$

Leur rapport donne :

$$T_2 = \frac{P_2}{P_0} \frac{V_2}{V_0} T_0.$$

D'où :

$$T_2 = 5^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} T_0$$

Le gaz du compartiment (2) obéissant à la loi de Laplace, T_2 est aussi obtenu par :

$$T_0 V_0^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} = T_2 \frac{1}{5^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} V_0^{\gamma-1}.$$

Le premier principe de la thermodynamique s'applique à un système homogène. Il relie la variation d'énergie interne U du système à ses échanges d'énergie avec le milieu extérieur. Le gaz étant parfait, il obéit à la première loi de Joule : une autre expression de la variation d'énergie interne s'en déduit.

Le gaz est supposé parfait et obéit à la première loi de Joule.

- Dans le compartiment (2) :

$$dU_2 = C_{Vm} dT = \frac{R}{\gamma - 1} dT.$$

Le coefficient γ étant constant, l'intégration de l'état initial à la température T_0 à l'état final à la température T_2 de cette expression donne :

$$\Delta U_2 = \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_0).$$

En remplaçant T_2 par sa valeur, il vient :

$$\Delta U_2 = \frac{R}{\gamma - 1} \left(5^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) T_0.$$

Le compartiment (2) étant adiabatique :

$$Q_2 = 0$$

L'expression du premier principe appliqué au gaz (2) donne :

$$\Delta U_2 = Q_2 + W_2 = W_2.$$

Ainsi :

$$\Delta U_2 = W_2 = \frac{R}{\gamma - 1} \left(5^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) T_0$$

- Dans le compartiment (1) :

$$dU_1 = C_{Vm} dT = \frac{R}{\gamma - 1} dT.$$

Le coefficient γ étant constant, l'intégration de l'état initial à la température T_0 à l'état final à la température T_1 de cette expression donne :

$$\Delta U_1 = \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_0).$$

En remplaçant T_1 par sa valeur, il vient :

$$\Delta U_1 = \frac{R}{\gamma - 1} \left(9 - 5^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right) T_0$$

Le compartiment (1) reçoit au cours de la transformation une quantité de chaleur Q de la part du conducteur ohmique. L'expression du premier principe appliqué au gaz (1) donne :

$$\Delta U_1 = Q + W_1.$$

Or, si ΔU est connu, il apparaît dans cette équation deux inconnues : Q et W_1 . Pour faire disparaître le travail de notre raisonnement, nous allons changer de système et appliquer le premier principe à l'ensemble constitué des deux gaz. L'énergie interne est une grandeur extensive.

La variation de l'énergie interne de l'ensemble constitué des gaz parfaits (1) et (2) est :

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = \frac{R}{\gamma-1} \left(9 - 5^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right) T_0 + \frac{R}{\gamma-1} \left(5^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) T_0 = \frac{8R}{\gamma-1} T_0.$$

Le premier principe appliqué à l'ensemble de volume constant donne :

$$\Delta U = Q.$$

Ainsi :

$$Q = \frac{8R}{\gamma-1} T_0$$

La décomposition de la variation de l'énergie interne est :

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = \underbrace{Q + W_1}_{\Delta U_1} + \underbrace{W_2}_{\Delta U_2} = Q.$$

En conséquence :

$$W_1 = -W_2 = \frac{R}{\gamma-1} \left(1 - 5^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right) T_0$$

en conclusion

Ce problème a mis en évidence l'importance du choix du système en thermodynamique. Rappelons les 3 conditions d'utilisation de la loi de Laplace pour un système fermé de coefficient γ constant :

$\left\{ \begin{array}{l} \text{transformation adiabatique} \\ \text{mécaniquement réversible} \\ \text{gaz parfait} \end{array} \right.$

Retenons les lois de Joule sous leurs formes différentielles pour un gaz parfait :

- $dU_{GP} = n C_v m dT = \frac{nR}{\gamma-1} dT$ (première loi de Joule)
- $dH_{GP} = n C_p m dT = n \frac{\gamma R}{\gamma-1} dT$ (deuxième loi de Joule).

2 – Calorimétrie

La calorimétrie est le domaine de la thermodynamique consacré à la mesure des transferts thermiques. Ces échanges de chaleur s'effectuent à l'intérieur d'une enceinte adiabatique constituant le calorimètre sous la pression atmosphérique. Une expérience préliminaire est nécessaire afin de déterminer la valeur en eau du vase calorimétrique et de ses accessoires.

La capacité thermique (ou calorifique) massique de l'eau est $\bar{c}_{\text{eau}} = 4,18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$.
Sa masse volumique est $\rho_{\text{eau}} = 1\,000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

On désire mesurer la capacité thermique massique du verre par une expérience de calorimétrie à pression constante.

- 1 Quelle est la fonction d'état à utiliser dans cette situation ?
- 2 Les fuites thermiques sont négligées. Le calorimètre en équilibre thermique contient une masse d'eau $m_1 = 100 \text{ g}$ à la température $t_1 = 20^\circ\text{C}$. On ajoute une masse d'eau $m_2 = 60 \text{ g}$ à la température $t_2 = 50^\circ\text{C}$. Quelle serait la température d'équilibre t_F si l'on pouvait négliger la capacité thermique du calorimètre ?
- 3 La température d'équilibre obtenue expérimentalement est en fait $t_{\text{eq}} = 30^\circ\text{C}$. Calculer la masse équivalente en eau m_0 du calorimètre et sa capacité thermique C_{cal} .
- 4 On place $n = 40$ petites billes de verre identiques dans un four maintenant une température $t_0 = 80^\circ\text{C}$. Chaque petite bille a un diamètre $D = 1 \text{ cm}$. La densité du verre est $d = 2,5$. Ces petites billes sont plongées dans le calorimètre précédemment contenant une masse $m_1 = 100 \text{ g}$ d'eau à la température $t_1 = 20^\circ\text{C}$. La température du mélange à l'équilibre est $t_{\text{eq}} = 25^\circ\text{C}$. En déduire l'expression littérale et la valeur numérique de la capacité massique $\bar{c}_{\text{verre}}$ du verre.

© Nathan, classe prépa

résolution méthodique

➤ 1

Le premier principe de la thermodynamique fait intervenir deux fonctions d'état :

- (i) L'énergie interne $U(T, V)$ qui ne dépend que de T et V dans le cas d'un système homogène soumis aux seules forces pressantes. La variation de cette fonction est directement liée à la chaleur échangée à volume constant : $\Delta U = Q_v$.
- (ii) L'enthalpie $H(T, P)$ qui ne dépend que de T et P dans le cas d'un système homogène soumis aux seules forces pressantes. La variation de cette fonction est directement liée à la chaleur échangée lorsque la transformation est monobare ou isobare : $\Delta H = Q_p$.

L'expérience de calorimétrie ayant lieu à pression constante, la fonction d'état adaptée est l'enthalpie H , car sa variation donne directement accès aux échanges thermiques.

2

La variation d'énergie interne de l'eau liquide de masse m est assimilable à sa variation d'enthalpie par la relation :

$$dU(T) \approx dH(T) \approx m\bar{c}_{\text{eau}} dT.$$

La variation d'enthalpie de la masse m_1 d'eau au cours d'une transformation infinitésimale modifiant sa température de dT_1 est : $dH_1 \approx m_1\bar{c}_{\text{eau}} dT_1$.

La variation d'enthalpie de la masse m_2 d'eau au cours d'une transformation infinitésimale modifiant sa température de dT_2 est : $dH_2 \approx m_2\bar{c}_{\text{eau}} dT_2$.

Adoptons pour système toute l'eau présente dans le calorimètre. La variation de son enthalpie (grandeur extensive) est : $dH = dH_1 + dH_2$.

La transformation étant monobare car la pression extérieure reste constante : $dH = \delta Q_p$.

Puisque l'enceinte du calorimètre est adiabatique : $\delta Q_p = 0$.

En conséquence :

$$dH_1 = -dH_2$$

et

$$\underbrace{m_1 dT_1}_{\text{eau [1]}} = -\underbrace{m_2 dT_2}_{\text{eau [2]}}.$$

L'intégration de cette expression de l'état initial (eau [1] : T_{01} ; eau [2] : T_{02}) à l'état final (eau [1] et eau [2] : T_F) donne :

$$m_1 \int_{T_{01}}^{T_F} dT_1 = -m_2 \int_{T_{02}}^{T_F} dT_2,$$

$$m_1(T_F - T_{01}) = -m_2(T_F - T_{02}).$$

La température finale du mélange est :

$$T_F = \frac{m_1 T_{01} + m_2 T_{02}}{m_1 + m_2}$$

Remarque :

Lorsque n'interviennent que les différences de températures, celles-ci peuvent être exprimées en kelvin ou en degrés Celsius, le passage d'une unité à l'autre correspondant à une translation de l'échelle des températures. Veillez néanmoins toujours à exprimer les températures en kelvin.

A.N. :

$$T_{01} = t_1 + 273 = 293 \text{ K} \quad m_1 = 100 \text{ g}$$

$$T_{02} = t_2 + 273 = 323 \text{ K} \quad m_2 = 60 \text{ g}$$

$$T_F = 304,25 \text{ K} \text{ soit } t_F = 31,25 \text{ °C}.$$

3

Le calorimètre absorbe une partie de la chaleur transmise. Effectuons à nouveau un bilan énergétique en prenant pour système : l'eau et le calorimètre.

La valeur en eau du calorimètre correspond à la masse d'eau m_0 qui serait équivalente d'un point de vue calorimétrique au calorimètre constitué du vase et de ses accessoires.

$$dH = dH_1 + dH_2 + dH_{\text{cal}} = 0$$

Ainsi :

$$m_1 \bar{c}_{\text{eau}} dT_1 + m_2 \bar{c}_{\text{eau}} dT_2 + C_{\text{cal}} dT_{\text{cal}} = 0.$$

Le calorimètre est à l'instant initial en équilibre thermique avec l'eau de masse m_1 . À l'équilibre final, l'eau et le calorimètre sont à la température T_{eq} . L'intégration de l'équation précédente de l'état initial (eau [1] : T_{01} ; eau [2] : T_{02} ; calorimètre : T_{01}) à l'état final (eau [1], eau [2] et calorimètre : T_{eq}) donne :

$$m_1 \bar{c}_{\text{eau}} \int_{T_{01}}^{T_{\text{eq}}} dT_1 + m_2 \bar{c}_{\text{eau}} \int_{T_{02}}^{T_{\text{eq}}} dT_2 + C_{\text{cal}} \int_{T_{01}}^{T_{\text{eq}}} dT_{\text{cal}} = 0$$

et

$$[m_1 \bar{c}_{\text{eau}} + \underbrace{C_{\text{cal}}}_{m_0 \bar{c}_{\text{eau}}}] (T_{\text{eq}} - T_{01}) = -m_2 \bar{c}_{\text{eau}} (T_{\text{eq}} - T_{02}).$$

La masse équivalente en eau du calorimètre est :

$$m_0 = m_2 \frac{T_{02} - T_{\text{eq}}}{T_{\text{eq}} - T_{01}} - m_1 \quad m_0 = 20 \text{ g}$$

et la capacité thermique du calorimètre :

$$C_{\text{cal}} = m_0 \bar{c}_{\text{eau}} = 83,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

4

Effectuons un bilan énergétique en prenant pour système : l'eau, le calorimètre et les billes de verre.

La densité du verre est définie comme le rapport des masses volumiques :

$$d = \frac{\rho_{\text{verre}}}{\rho_{\text{eau}}}.$$

$$dH = dH_{\text{eau}} + dH_{\text{cal}} + dH_{\text{verre}} = 0$$

Or :

$$dH_{\text{verre}} = 40 m_{\text{bille}} \bar{c}_{\text{verre}} dT_{\text{verre}} = 40 \rho_{\text{verre}} \underbrace{\frac{4}{3} \pi \left(\frac{D}{2}\right)^3}_{\text{volume d'une bille}} \bar{c}_{\text{verre}} dT_{\text{verre}} = 40 d \rho_{\text{eau}} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D}{2}\right)^3 \bar{c}_{\text{verre}} dT_{\text{verre}}.$$

Le bilan énergétique donne :

$$m_1 \bar{c}_{\text{eau}} dT_{\text{eau}} + m_0 \bar{c}_{\text{eau}} dT_{\text{cal}} + 40 d \rho_{\text{eau}} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D}{2}\right)^3 \bar{c}_{\text{verre}} dT_{\text{verre}} = 0.$$

L'intégration de l'équation précédente de l'état initial (eau : T_{01} ; calorimètre : T_{01} ; verre : T_0) à l'état final (eau, calorimètre et verre : T_{eq}) donne :

$$(m_1 + m_0) \bar{c}_{\text{eau}} (T_{\text{eq}} - T_{01}) + 40 d \rho_{\text{eau}} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D}{2}\right)^3 \bar{c}_{\text{verre}} (T_{\text{eq}} - T_0) = 0.$$

D'où la capacité thermique massique du verre :

$$\bar{c}_{\text{verre}} = \frac{(m_1 + m_0) \bar{c}_{\text{eau}} (T_{\text{eq}} - T_{01})}{40 d \rho_{\text{eau}} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D}{2}\right)^3 (T_0 - T_{\text{eq}})}$$

A.N. :

$$\bar{c}_{\text{verre}} = 8,7 \cdot 10^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

en conclusion

Le premier principe fait intervenir deux fonctions d'état $U(T, V)$ et $H(T, P)$. L'enthalpie H est bien adaptée à une transformation isobare car elle ne dépend que de T et donne directement accès à la chaleur échangée, alors que l'énergie interne U est mieux adaptée à une transformation isochore car elle ne dépend alors que de T et donne accès à la chaleur échangée.

Retenons que pour un système liquide ou solide de capacité thermique $C(T)$:

$$dU(T) \approx dH(T) \approx C(T) dT.$$

Le second principe

1 Source de chaleur, thermostat

1.1. Définition

Un thermostat ou source de chaleur est un système fermé n'échangeant aucun travail et capable d'échanger une quantité de chaleur avec le système $\mathcal{S}$ sans que sa température T_S ne varie.

Supposons une source de chaleur monphasée de volume constant, de sorte qu'elle n'échange pas d'énergie sous forme de travail avec le système. Appliquons-lui le premier principe pour une transformation élémentaire alors que sa capacité thermique à volume constant est notée C_V :

$$dU_{\text{source}} = \underbrace{\delta Q_V^{\text{éch}}}_{\text{grandeur finie}} = C_V dT_S.$$

La variation de température de la source de chaleur s'en déduit : $dT_S = \frac{\delta Q_V^{\text{éch}}}{C_V}$.

Pour que la variation de température soit nulle, il faut que C_V soit infinie. La capacité thermique à volume constant étant une grandeur extensive, elle est d'autant plus grande que la source s'étend. Une source de chaleur est ainsi un modèle limite : un système réel monphasé s'approche d'autant mieux d'une source de chaleur qu'il est de grande dimension (exemple : atmosphère, lac...).

1.2. Contrôle de l'équilibre

Lorsqu'un système fermé est en contact thermique avec un thermostat à la température T_S , il n'a pas d'autre solution que de se caler à cette température après un temps de relaxation. Il est ainsi possible d'amener le système à une température donnée et de le maintenir à cette valeur grâce au thermostat.

Remarque

Les thermostats utilisés dans les laboratoires sont des systèmes diphasés : le mélange eau-glace a une température de 0°C et un bain carboglace-acétone une température de -78°C . Pour les installations industrielles, on se sert de systèmes monphasés de grandes dimensions (atmosphère, lac, rivière, océan...).

Remarque

Un dispositif (l'atmosphère par exemple) qui impose une pression donnée à un système gazeux est un **pressostat** ou « réservoir de pression ».

2 Nécessité d'un second principe

2.1. Premier principe : équivalence entre le travail et la chaleur échangés

Remarque
Lorsque le système est macroscopiquement au repos, la variation de son énergie interne se confond avec la variation de son énergie totale.

Le premier principe de la thermodynamique est un principe de conservation : l'énergie totale d'un système isolé est constante. La modification de l'énergie d'un système fermé est due à un échange d'énergie sous forme de chaleur ou de travail avec le milieu extérieur. Nous allons voir que ces énergies sont équivalentes pour le premier principe.

Le système est constitué de l'eau, de capacité thermique C_e , contenue dans une enceinte de volume constant, macroscopiquement au repos et soumise à aucun champ de force extérieur. À l'instant $t = 0$, elle est à l'équilibre thermodynamique à la température T_0 . Pour augmenter son énergie interne de la quantité :

$$\Delta U_{\text{eau}} = C_e(T_S - T_0)$$

deux méthodes sont possibles :

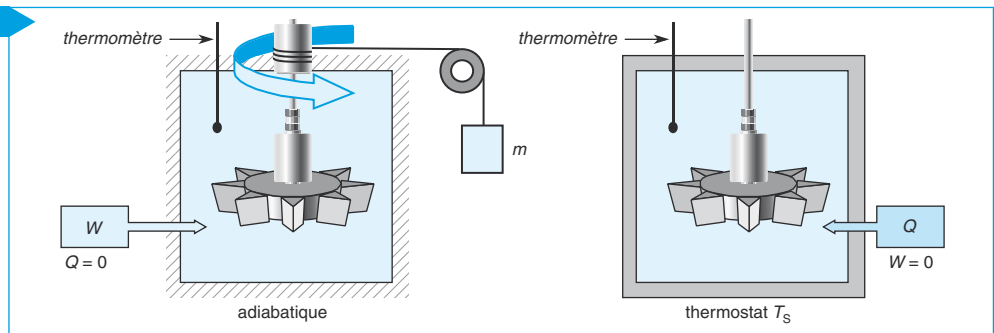
- (i) l'enceinte est adiabatique et la rotation de palettes entraînées par la chute d'une masse m augmente l'énergie cinétique des molécules d'eau. La température de l'eau augmente jusqu'à T_S par le travail W des forces de frottement :

$$\Delta U_{\text{eau}} = C_e(T_S - T_0) = W$$

- (ii) l'enceinte est perméable à la chaleur et mise en contact avec une source de chaleur à la température T_S . La température de l'eau augmente jusqu'à T_S par le transfert thermique Q du thermostat :

$$\Delta U_{\text{eau}} = C_e(T_S - T_0) = Q$$

Fig. 1



Remarque
Ce dispositif illustre l'expérience de Joule-Mayer.

Remarque
Le travail et la chaleur échangés sont des formes d'énergies exprimées en joule (J).

Ces deux modes de transfert de l'énergie se comportent de façon symétrique et sont équivalents vis-à-vis du premier principe car ils conduisent au même accroissement de l'énergie interne lorsque les états initial et final sont fixés : le premier principe fondé sur les propriétés de l'énergie conservative affirme ainsi **l'équivalence entre la chaleur et le travail échangés**.

2.2. Second principe : comportement dissymétrique du travail et de la chaleur échangés

L'expérience montre que certaines transformations permises par la conservation de l'énergie ne se produisent jamais. En effet, pour une transformation quelconque d'un état initial A à un état final B , l'écriture du premier principe de la thermodynamique donne :

$$\underbrace{U(B)}_{\text{état final}} - \underbrace{U(A)}_{\text{état initial}} = Q + W$$

Multiplier cette relation par (-1) revient à renverser le cours du temps :

$$\underbrace{U(A)}_{\text{état final}} - \underbrace{U(B)}_{\text{état initial}} = (-Q) + (-W)$$

La lecture de cette équation laisse à penser que le renversement du sens des échanges d'énergie permet au système de revenir à son état initial, ce qui est impossible pour une transformation irréversible.

Deux exemples d'évolutions « à sens unique » :

- (i) l'énergie thermique se transfère spontanément du corps le plus chaud vers le corps le plus froid mais jamais dans le sens inverse, l'irréversibilité est due à la non-uniformité de la répartition de la température,
- (ii) les molécules d'un parfum diffusent vers l'extérieur mais ne retournent jamais dans le flacon, l'irréversibilité est due à la non-uniformité de la répartition de la densité moléculaire.

Le premier principe ne rend pas compte qu'il est impossible de renverser le cours du temps pour une transformation irréversible, il est donc nécessaire d'introduire un **principe d'évolution** ou « second principe » indiquant dans quel sens se développent les transformations naturelles (c'est-à-dire irréversibles). La projection à rebours du film d'une telle transformation présente une scène totalement improbable.

Le second principe montre que les deux formes d'énergie échangée se comportent de façon dissymétrique : la chaleur Q échangée y joue un rôle particulier car c'est bien elle et jamais le travail W qui apparaît dans le deuxième membre du second principe. Celui-ci est fondé sur les propriétés d'une grandeur non conservative : l'**entropie**.

3 Le second principe de la thermodynamique

3.1. Énoncé du second principe

Pour tout système thermodynamique, le deuxième principe postule l'existence d'une fonction d'état extensive, l'**entropie** notée S :

- (i) à l'équilibre thermodynamique, l'entropie s'exprime en fonction d'un petit nombre de paramètres d'état ;
- (ii) l'entropie est additive comme l'énergie interne : $S = S_1 + S_2$ si le système est séparé en deux sous-systèmes disjoints $\mathcal{S}_1$ et $\mathcal{S}_2$ d'entropies respectives S_1 et S_2 ;
- (iii) l'entropie d'un système fermé, thermiquement isolé et subissant une transformation irréversible d'un état initial I à un état final F ne peut qu'augmenter :

$$\Delta S_I^F = S(F) - S(I) > 0.$$

• Différence fondamentale entre l'énergie et l'entropie

Le premier principe affirme que l'énergie totale $\mathcal{E}$ d'un système fermé et isolé est constante. Ses variations ne peuvent être dues qu'à des échanges avec le milieu extérieur : l'énergie est une *grandeur conservative*.

$$\Delta \mathcal{E}_{\text{isolé}} = 0$$

Inversement, le second principe affirme qu'un système fermé et isolé (donc entre autres thermiquement isolé) ne peut que croître et est susceptible d'évoluer sans échange avec le milieu extérieur : l'entropie est une grandeur non conservative. Pour une transformation réversible ou irréversible :

$$\Delta S_{\text{isolé}} \geq 0$$

Remarque
Lorsque le système isolé est macroscopiquement au repos :
 $\Delta U_{\text{isolé}} = 0$.

• Principe d'évolution

Considérons l'évolution réversible d'un système thermiquement isolé. En vertu du second principe, son entropie ne peut que croître :

(i) sur le chemin $I \rightarrow F$: $\Delta S_I^F = S(F) - S(I) \geq 0$

(ii) sur le chemin $F \rightarrow I$: $\Delta S_F^I = S(I) - S(F) \geq 0$.

Ces deux conditions simultanément réalisées imposent : $S(I) = S(F)$.

L'égalité $\Delta S_I^F = 0$ correspond au cas réversible et l'inégalité $S(F) - S(I) > 0$ au cas irréversible de l'évolution $I \rightarrow F$. Ce que nous résumons par :

$$\Delta S_{\text{isolé}} \begin{matrix} \text{irr} \\ \geq 0 \\ \text{rév} \end{matrix} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} \Delta S_{\text{isolé}} > 0 & \text{évolution irréversible} \\ \Delta S_{\text{isolé}} = 0 & \text{évolution réversible} \\ \Delta S_{\text{isolé}} < 0 & \text{évolution impossible} \end{cases}$$

Remarque

L'entropie maximale atteinte par le système isolé est compatible avec les contraintes imposées par le milieu extérieur.

• Condition d'entropie maximale

L'entropie d'un système fermé et calorifugé hors d'équilibre ne peut que croître, elle atteint son maximum lorsque l'équilibre est établi.

• Conséquences

(i) La valeur X_{eq} que prend la variable X interne au système à l'équilibre vérifie :

$$\left[\left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_{\substack{\text{autres variables} \\ \text{fixées}}} \right]_{X=X_{\text{eq}}} = 0$$

(ii) La condition de stabilité de cet équilibre pour $X = X_{\text{eq}}$ s'écrit :

$$\left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2} \right)_{\substack{\text{autres variables} \\ \text{fixées}}} \right]_{X=X_{\text{eq}}} < 0$$

3.2. Expressions analytiques du second principe

3.2.1. Expression infinitésimale du second principe

Le système subit une transformation élémentaire par échange d'une quantité infinitésimale de chaleur $\delta Q^{\text{éch}}$ avec le milieu extérieur à travers la frontière de température T_{ext} qui les sépare. La variation d'entropie dS du système est telle que :

$$dS = \underbrace{\delta S^{\text{éch}}}_{\text{entropie échangée}} + \underbrace{\delta S^{\text{créée}}}_{\text{entropie créée par les irréversibilités internes du système}} = \frac{\delta Q^{\text{éch}}}{T_{\text{ext}}} + \delta S^{\text{créée}} \quad \text{avec} \quad \delta S^{\text{créée}} \begin{matrix} \text{irr} \\ \geq 0 \\ \text{rév} \end{matrix}$$

Si la transformation est irréversible, il y a création d'entropie au sein du système.

Critère de réversibilité : la nullité de l'entropie créée est le critère de réversibilité d'une transformation.

Remarque

Dans le cas d'un système fermé, l'entropie échangée est le quotient du transfert thermique par la température de l'interface T_{ext} .

Remarque

Si T_{ext} est constante au cours de la transformation $A \rightarrow B$:

$$S^{\text{éch}} = \frac{Q_{A \rightarrow B}^{\text{éch}}}{T_{\text{ext}}}$$

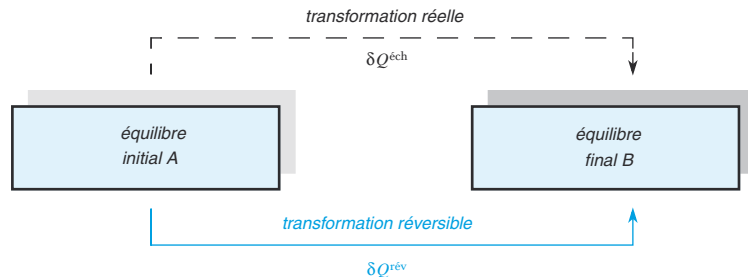
3.2.2. Expression intégrée du second principe

Pour une transformation quelconque de l'état d'équilibre A à l'état d'équilibre B :

$$\Delta S_A^B = S(B) - S(A) = S^{\text{éch}} + S^{\text{créée}} \quad \text{avec} \quad S^{\text{éch}} = \int_A^B \frac{\delta Q^{\text{éch}}}{T_{\text{ext}}} \quad \text{et} \quad S^{\text{créée}} \underset{\text{rév}}{\overset{\text{irr}}{\geq}} 0$$

Commentaires :

- (i) Dans le Système International, l'entropie s'exprime en joules par kelvin ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$).
- (ii) Les entropies échangée et créée ne sont pas des fonctions d'état, leurs variations infinitésimales sont les formes différentielles $\delta S^{\text{éch}}$ et $\delta S^{\text{créée}}$. Les notations suivantes sont à bannir : ~~$\Delta S^{\text{éch}}$~~ et ~~$\Delta S^{\text{créée}}$~~ .
- (iii) L'entropie créée par les irréversibilités à l'intérieur du système est positive ou nulle : nulle dans le cas d'une évolution réversible et positive pour une évolution quelconque. Rappelons les causes d'irréversibilité et de création d'entropie :
 - les phénomènes de frottement ;
 - les transferts thermiques entre le système et le milieu extérieur ;
 - les non-uniformités des variables d'état intensives n^* , P et T ;
 - les réactions chimiques.
- (iv) S étant une fonction d'état, sa variation est indépendante du chemin suivi. Pour qu'interviennent dans l'expression analytique du second principe la température T du système et non pas la température à la frontière T_{ext} , il est possible d'associer à la transformation réelle irréversible une transformation réversible admettant même état initial et même état final :



Attention

Pour une évolution adiabatique :
 $\delta Q^{\text{éch}} = 0$ mais
 $\delta Q^{\text{rév}} \neq 0$.

Le second principe entraîne :

$$dS = \underbrace{\frac{\delta Q^{\text{éch}}}{T_{\text{ext}}}}_{\text{transformation réelle}} + \delta S^{\text{créée}} = \underbrace{\frac{\delta Q^{\text{rév}}}{T}}_{\text{transformation réversible}} \leftarrow \text{température du système}$$

Ainsi :

$$\delta Q^{\text{rév}} = T dS$$

3.2.3. Cas du système isolé thermiquement

Pour un système isolé thermiquement, l'expression analytique du second principe donne :

$$dS = \underbrace{\frac{\delta Q^{\text{éch}}}{T_{\text{ext}}}}_{\substack{\text{isolé} \\ \text{thermiquement} \\ = 0}} + \delta S^{\text{créée}} = \delta S^{\text{créée}} \underset{\text{rév}}{\overset{\text{irr}}{\geq}} 0$$

Remarque

Il n'y a pas d'entropie échangée entre le système et le milieu extérieur.

Remarque

Le caractère non conservatif de l'entropie indique l'orientation de l'écoulement du temps : l'entropie d'un système fermé et isolé croît au cours du temps, du passé vers le futur.

En divisant par dt , envisageons l'évolution de l'entropie au cours du temps :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\delta S_{\text{créée}}}{dt} \underset{\text{rév}}{\overset{\text{irr}}{\geq}} 0$$

Commentaires :

- (i) Au cours d'une évolution spontanée irréversible, l'entropie d'un système hors d'équilibre isolé thermiquement ne peut que croître au cours du temps. Cette évolution adiabatique s'accompagne d'une production d'entropie au sein du système.
- (ii) À l'équilibre thermodynamique, l'entropie du système est maximale et la même à tout instant. Il n'y a plus de production d'entropie.
- (iii) Une transformation adiabatique et réversible s'effectue à entropie constante sans création d'entropie au sein du système, cette évolution est dite isentropique.

4 Les identités thermodynamiques

Les systèmes **divariants** sont des systèmes dont l'état thermodynamique dépend de deux variables indépendantes. C'est le cas d'un système fermé monophasé homogène de composition fixée au repos dont les variables d'état P , V et T sont reliées par une équation d'état.

4.1. Identité fondamentale

L'énergie interne U est une fonction d'état. Nous pouvons donc choisir U et V comme paramètres d'état indépendants pour décrire le système divariant.

Le **postulat fondamental** affirme l'existence pour tout système thermodynamique monophasé d'une fonction des variables d'état appelée **entropie** et notée :

$$S(U, V)$$

L'entropie est une **fonction caractéristique** du système : si l'on connaît son expression en fonction des variables naturelles (U, V) , on connaît toutes les propriétés macroscopiques du système lorsqu'il est à l'équilibre thermodynamique.

La différentielle totale de l'entropie donne :

$$dS(U, V) = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV$$

Pour un système en équilibre thermodynamique, la **pression thermodynamique** P^* et la **température thermodynamique** T^* sont définies par :

$$\frac{1}{T^*} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \quad \text{et} \quad \frac{P^*}{T^*} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$$

Ce qui conduit à l'*identité fondamentale* :

$$dS = \frac{1}{T^*} dU + \frac{P^*}{T^*} dV$$

Remarque

Les fonctions caractéristiques du fluide à l'équilibre jouent un rôle privilégié en thermodynamique, leur seule connaissance est suffisante pour décrire complètement le fluide.

Remarque
 P et T sont définies
 par $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ et
 $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$.

Remarque
 L'existence de travail
 utile δW_u introduit
 un terme supplémen-
 taire :
 $dU = TdS$
 $- PdV + \delta W_u$.

Remarque
 L'existence de travail
 utile δW_u introduit
 un terme supplémen-
 taire :
 $dH = TdS$
 $+ VdP + \delta W_u$.

4.2. Identité thermodynamique relative à l'énergie interne

Nous admettons ici l'équivalence entre les définitions thermodynamiques et cinétiques de la pression et de la température. Ainsi :

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV$$

Par simple calcul algébrique, la relation donne pour variation de l'énergie interne :

$$dU = TdS - PdV$$

Cette relation fondamentale est appelée **identité thermodynamique relative à l'énergie interne U** du système ou **première identité thermodynamique**. Elle traduit le fait qu'à l'équilibre, U apparaît de manière privilégiée comme une fonction des **variables naturelles** S et V .

4.3. Identité thermodynamique relative à l'enthalpie

En différenciant la définition de l'enthalpie $H = U + PV$, il vient :

$$dH = \underbrace{dU}_{TdS - PdV} + PdV + VdP$$

et finalement :

$$dH = TdS + VdP$$

Cette relation fondamentale est appelée **identité thermodynamique relative à l'enthalpie H** du système ou **deuxième identité thermodynamique**. Elle traduit le fait qu'à l'équilibre, H apparaît de manière privilégiée comme une fonction des variables naturelles S et P . Elle peut encore s'écrire :

$$dS = \frac{1}{T}dH - \frac{V}{T}dP$$

Les identités thermodynamiques sont toujours valables, même si la transformation est irréversible et à condition qu'elles s'appliquent à un système fermé homogène de composition fixée. Elles font intervenir dans leurs expressions les variables d'état du système.

5 Entropie des trois modèles

5.1. Gaz parfait

5.1.1. Variation de l'entropie d'un gaz parfait

Le système fermé est constitué de n moles d'un gaz parfait.

Il est décrit par les variables d'état P , V et T . Ces variables sont liées par l'équation d'état :

$$PV = nRT$$

Le système est divariant.

L'énergie interne U du gaz parfait ne dépend que de la température T . On dit que le gaz parfait obéit à la **première loi de Joule** :

$$dU_{GP}(T) = C_V dT = \frac{nR}{\gamma - 1} dT$$

L'application de l'identité thermodynamique fondamentale au système donne :

$$dS_{GP} = \frac{1}{T} dU_{GP} + \frac{P}{T} dV$$

En remplaçant dU_{GP} par son expression et en prenant en compte l'équation d'état, il vient :

$$dS_{GP} = \frac{nR}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV = \frac{nR}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Le coefficient γ est supposé constant dans le domaine de température étudié. L'intégration entre deux états d'équilibre donne :

$$\Delta S_{GP} = S_2 - S_1 = nR \left[\frac{1}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \right]$$

ou encore

$$\Delta S_{GP} = S_2 - S_1 = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \left[\frac{T_2}{T_1} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \right] \quad [2]$$

5.1.2. Évolution isentropique : loi de Laplace

Une transformation adiabatique réversible est isentropique.

Dans le cas d'une transformation réversible, l'expression analytique du second principe s'écrit :

$$dS = \frac{\delta Q^{rev}}{T}$$

L'absence d'échange de chaleur avec le milieu extérieur ($\delta Q^{rev} = 0$) conduit à :

$$dS = 0.$$

Pour le gaz parfait :

$$\Delta S_{GP} = S_2 - S_1 = 0$$

Le caractère constant de l'entropie permet d'obtenir par l'équation [2] la loi de Laplace relative au couple (T, V) : $T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$

L'utilisation de la loi des gaz parfaits $PV = nRT$ conduit aux équations de couplage :

$$TV^{\gamma-1} = \text{cte} \quad PV^{\gamma} = \text{cte} \quad T^{\gamma} P^{1-\gamma} = \text{cte}$$

La loi de Laplace est à appliquer à un système fermé, pour un coefficient γ **indépendant de la température T** et en vérifiant les hypothèses :

$$\begin{cases} \text{transformation isentropique} \\ \text{gaz parfait} \end{cases}$$

5.2. Phase condensée (liquide ou solide)

L'équation d'état d'une phase condensée incompressible et indilatable est :

$$V = V_0 = \text{cte}$$

L'application du premier principe donne la variation approchée de l'énergie interne lorsqu'on confond C_p et C_v et si la variation de pression reste modérée :

$$dU(T) \approx dH(T) \approx C dT$$

C est la capacité thermique de la phase condensée. L'application de l'identité thermodynamique fondamentale au système donne :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

Remarque
Les trois constantes ci-contre ont des valeurs différentes.

Remarque
La loi de Laplace s'applique encore dans le cas moins restrictif d'un gaz parfait subissant une transformation adiabatique et mécaniquement réversible seulement.

Le volume du système est constant, sa variation est nulle. En remplaçant dU par son expression, il vient :

$$dS \approx C \frac{dT}{T}$$

Si la capacité thermique C est constante, l'intégration entre deux états d'équilibre de températures respectives T_1 et T_2 fournit la variation d'entropie d'une phase condensée :

$$\Delta S = S_2 - S_1 \approx C \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

5.3. Source de chaleur

Supposons une source de chaleur de température T_S en contact avec le système $\mathcal{S}$. Pour une évolution infinitésimale, elle fournit une quantité de chaleur $\delta Q_{\text{système}}$ à $\mathcal{S}$. Inversement, le thermostat reçoit du système la quantité de chaleur $\delta Q_{\text{thermostat}}$:

$$\delta Q_{\text{thermostat}} = -\delta Q_{\text{système}}$$

La source de chaleur n'échangeant pas d'énergie sous forme de travail avec le système, son volume est constant. En conséquence, la variation d'énergie interne du thermostat est égale à la quantité de chaleur $\delta Q_{\text{thermostat}}$ qu'il reçoit de $\mathcal{S}$. Ainsi :

$$dU_{\text{thermostat}} = \delta Q_{\text{thermostat}} = -\delta Q_{\text{système}}$$

L'identité thermodynamique pour la source s'exprime simplement puisque son volume est constant :

$$dU_{\text{thermostat}} = T_S dS_{\text{thermostat}} - P_{\text{thermostat}} \underbrace{dV_{\text{thermostat}}}_{=0}$$

$$\text{Ainsi : } dS_{\text{thermostat}} = \frac{\delta Q_{\text{thermostat}}}{T_S}$$

Pour une évolution infinitésimale, la variation d'entropie de la source de chaleur est :

$$dS_{\text{thermostat}} = -\frac{\delta Q_{\text{système}}}{T_S}$$

En intégrant pour l'ensemble de l'évolution, alors que le système reçoit un transfert thermique $Q_{\text{système}}$ de la source, on obtient la variation d'entropie :

$$\Delta S_{\text{thermostat}} = -\frac{Q_{\text{système}}}{T_S}$$

6 Interprétation statistique de l'entropie

6.1. Entropie et désordre

Un système est dans un état macroscopique donné et est défini par un petit nombre de paramètres. Cet état masque la complexité microscopique.

Un très grand nombre d'états microscopiques conduisant à une même observation macroscopique, on peut limiter la description microscopique d'un système dans l'état macroscopique ε au « simple » décompte du nombre $\Omega(\varepsilon)$ des états microscopiques qui

peuvent lui être associés. Plus ce nombre d'états est élevé et plus le système est désordonné. L'interprétation statistique de l'entropie est fournie par la **formule de Boltzmann** pour un système isolé :

$$S = k_B \ln \Omega$$

Ω désigne le nombre d'états microscopiques compatibles avec l'état macroscopique d'équilibre du système et k_B est la constante de Boltzmann :

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

L'entropie est une **mesure du désordre** du système, de son état de désorganisation. On comprend qu'il s'agit d'une fonction croissante de la température.

6.2. Le troisième principe de la thermodynamique

L'énergie interne et l'enthalpie sont définies à une constante additive près à cause du terme d'énergie potentielle d'interaction. Nous n'avons calculé que des variations de ces grandeurs, la constante disparaissant dans le calcul de la différence.

L'entropie est-elle, elle aussi, définie à une constante additive près ?

Nous n'avons jusqu'ici calculé que des variations d'entropie, mais les tables thermodynamiques donnent des valeurs d'entropie des corps purs dans un état donné, ce qui suppose une valeur commune de référence pour l'entropie.

Le cristal parfait à la température de 0 K correspond au cas d'un seul microétat : $\Omega = 1$, toutes les molécules sont « figées » dans leur état fondamental et l'ordre est maximal. L'entropie de ce système est donc :

$$S = k_B \ln \Omega = 0$$

Ce résultat constitue le **troisième principe de la thermodynamique** (ou principe de **limite thermique de Nernst**) qui affirme que l'entropie tend vers la même valeur pour tous les systèmes, quels qu'ils soient, lorsque la température tend vers zéro :

L'entropie d'un corps pur cristallisé parfait tend vers zéro lorsque la température thermodynamique T tend vers le zéro absolu.

Le troisième principe permet d'affirmer qu'une valeur d'entropie est absolue : il n'existe pas de constante additive arbitraire.

Tableau récapitulatif

Modèle	Variation d'entropie
Gaz parfait	$dS_{\text{GP}} = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} = \frac{nR}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$
Phase condensée liquide ou solide	$dS_{\text{COND}} \approx C \frac{dT}{T}$
Source de chaleur de température T_S fournissant une quantité de chaleur $\delta Q_{\text{système}}$ au système $\mathcal{S}$	$dS_{\text{thermostat}} = - \frac{\delta Q_{\text{système}}}{T_S}$

Remarque

Les tables thermodynamiques attribuent conventionnellement une enthalpie nulle aux corps purs simples dans un état particulier.

Remarque

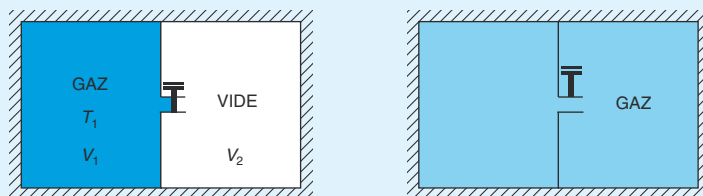
L'énergie d'agitation thermique étant de l'ordre de $k_B T$ par particule, une température nulle correspond à un système « gelé ». Pour quelque système que ce soit, il est impossible d'atteindre la température nulle, on ne peut l'atteindre qu'asymptotiquement. Il n'y a pas de températures négatives, ni fort heureusement de température égale à zéro aux dénominateurs.

Un fluide subit une détente lorsque son volume augmente.

Les détente de Joule-Gay-Lussac et de Joule-Thomson sont d'un grand intérêt pour l'étude des propriétés énergétiques des fluides réels et de leurs écarts de comportement vis-à-vis d'un gaz parfait. En particulier les fonctions d'état énergie interne et enthalpie qui ne dépendent que de la température pour un gaz parfait dépendent aussi pour un gaz réel du volume ou de la pression.

1 – Détente de Joule et Gay-Lussac (ou détente dans le vide)

Un récipient de volume constant V , à parois adiabatiques et rigides, est divisé en deux compartiments de volumes respectifs V_1 et V_2 séparés par une vanne. À l'état initial, le compartiment de gauche dont le volume est V_1 contient n moles d'un gaz en équilibre interne à la température T_1 et l'autre compartiment est vide. La vanne est actionnée à distance par l'intermédiaire d'un électroaimant de façon à faire communiquer les deux compartiments : le gaz atteint alors un nouvel état d'équilibre thermodynamique interne à la température T_F .



Les deux compartiments ont des volumes égaux : $V_1 = V_2 = 1 \text{ L}$.

- **1** En considérant que l'énergie interne des parois ne varie pas au cours de cette détente, montrer que la transformation du gaz est isoénergétique : elle s'effectue à énergie interne constante quelle que soit la nature du gaz.
- **2** Montrer que la variation d'entropie du gaz s'identifie à l'entropie créée $S_{\text{créée}}$ au cours de la transformation.
- **3** Le gaz subissant une telle détente est supposé parfait et monoatomique.
 - a. Rappeler les propriétés d'un gaz parfait et l'expression de son énergie interne molaire. En déduire la valeur de sa capacité thermique isochore molaire $C_{V,m}$.
 - b. Un gaz parfait obéit-il à la « première loi de Joule » ?
 - c. Quelle est la température finale T_2 dans les deux compartiments ?
 - d. Montrer que le gaz occupe tout le volume qui lui est accessible. Quelle est la variation ΔS_{GP} du gaz parfait au cours de cette transformation ? Faire une application numérique pour une mole du gaz parfait. Ce résultat est-il conforme au second principe de la thermodynamique ?
- **4** Le gaz subissant la détente est un gaz réel de Van der Waals ayant pour équation d'état :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Les constantes positives a et b sont caractéristiques du gaz.

L'énergie interne de ce gaz s'écrit :

$$U = nC_{Vm}T - \frac{n^2a}{V} + U_0$$

U_0 et C_{Vm} sont des constantes et $C_{Vm} = 12,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a. Ce gaz obéit-il à la « première loi de Joule » ? Que représentent chacun des termes de l'expression de l'énergie interne ?

b. Calculer le coefficient de Joule-Gay-Lussac $\mu_{GL} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$ dans le cas d'un gaz de Van der Waals puis dans le cas d'un gaz parfait. Quel est l'intérêt de l'introduction de ce coefficient ? Que constate-t-on ?

c. Montrer que la mesure de la variation de température permet d'accéder à la valeur du coefficient a de l'équation de Van der Waals. Calculer a en considérant le refroidissement d'une mole de gaz $\Delta T = T_2 - T_1 = -5,4 \text{ K}$.

d. Quelle est la variation d'entropie ΔS_{VdW} du gaz de Van der Waals au cours de cette transformation ?

Donnée :

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

résolution méthodique

Reprenons et complétons l'étude systématique d'un problème de thermodynamique :

[1] Quel est le système étudié ?

Le choisir fermé même si le système est en écoulement comme dans la détente de Joule-Thomson.

[2] Quelles sont les variables qui caractérisent l'état d'équilibre de ce système ?

[3] Ces variables d'état sont-elles reliées par une équation d'état ?

Si le système est décrit par n variables d'état, $n - 1$ variables sont indépendantes. Préciser les variables pertinentes adaptées à l'analyse du problème.

[4] Le système subit-il une transformation réversible, quasi statique ou irréversible ?

[5] Appliquer au système le premier principe de la thermodynamique.

Au cours d'une transformation élémentaire, la variation d'énergie interne du système macroscopiquement au repos et soumis à aucun champ de force extérieur est :

$$dU = \delta Q_{\text{éch}} + \delta W_p + \delta W_u$$

• Les variations d'énergie interne ou d'enthalpie peuvent s'écrire directement dans le cas :

$$(i) \quad \text{d'un gaz parfait} \quad dU(T) = C_V dT = \frac{nR}{\gamma - 1} dT \quad \text{première loi de Joule}$$

$$dH(T) = C_p dT = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} dT \quad \text{seconde loi de Joule}$$

$$(ii) \quad \text{d'une phase homogène condensée : } dU(T) \approx dH(T) \approx CdT$$

• Quelles sont les contraintes extérieures imposées aux frontières du système ?

Certains paramètres extérieurs (T_{ext} , P_{ext} , V_{ext}) peuvent être maintenus constants.

Les parois qui délimitent le système sont fixes :

$$V_{\text{ext}} = \text{cte} \Rightarrow \delta W_p = P_{\text{ext}} dV_{\text{ext}} = -P_{\text{ext}} dV = 0.$$

Les parois qui délimitent le système sont adiabatiques : $\delta Q_{\text{éch}} = 0$.

• Quelles sont les contraintes internes au système ?

Transformation isotherme : $T_{\text{système}} = \text{cte}$

[6] Appliquer au système le second principe de la thermodynamique.

• Sous sa forme analytique :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{éch}}}{T_{\text{ext}}} + \delta S_{\text{créée}} \quad \text{avec} \quad \delta S_{\text{créée}} \begin{matrix} \text{irr} \\ \geq \\ \text{rév} \end{matrix} 0$$

• Par l'expression des identités thermodynamiques :

$$dU = TdS - PdV \quad dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV$$

$$dH = TdS + VdP \quad dS = \frac{1}{T}dH - \frac{V}{T}dP$$

• La variation d'entropie peut s'écrire directement dans le cas :

$$(i) \quad \text{d'un gaz parfait} \quad dS_{\text{GP}} = \frac{nR}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$\text{ou} \quad dS_{\text{GP}} = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

$$(ii) \quad \text{d'une phase homogène condensée : } dS_{\text{COND}} \approx C \frac{dT}{T}$$

[7] Interprétation physique des résultats obtenus

Dégager le sens physique du résultat obtenu et en vérifier la pertinence. Rappelons la condition d'entropie maximale : l'entropie d'un système fermé et calorifugé ne peut que croître.

$$\Delta S_{\text{isolé}} \geq 0$$

1 Le système fermé est constitué de n moles d'un gaz réel, de la paroi séparatrice et du vide :
 $\mathcal{S} = \{\text{GP} + \text{paroi} + \text{vide}\}$

Le gaz est décrit par les variables d'état P , V et T .

L'évolution est irréversible car il n'y a pas uniformité de la répartition des molécules au sein du système. Leur diffusion est une cause d'irréversibilité.

Premier principe de la thermodynamique appliqué au système :

$$\Delta U_{\{\text{G} + \text{paroi} + \text{vide}\}} = \underbrace{\Delta U_{\text{G}} + \Delta U_{\text{paroi}} + \Delta U_{\text{vide}}}_{U \text{ est extensive}} = \underbrace{Q_{\text{éch}}}_0 + W_{\text{p}} \quad \begin{matrix} \text{évolution} \\ \text{adiabatique} \end{matrix}$$

Le travail des forces de pression reçu par le système est nul car sa frontière avec le milieu extérieur est la paroi rigide externe de l'enceinte :

$$W_{\text{p}} = \underbrace{P_{\text{ext}} \Delta V_{\text{ext}}}_{\substack{\text{transformation} \\ \text{irréversible}}} = 0$$

En conséquence :

$$\Delta U_{\text{G}} + \underbrace{\Delta U_{\text{paroi}}}_0 + \underbrace{\Delta U_{\text{vide}}}_0 = 0$$

L'énergie interne du vide est bien sûr nulle en l'absence de particules : pour le vide, toutes les fonctions thermodynamiques sont nulles. L'énergie interne de la paroi n'est pas modifiée par la détente du gaz. En conséquence :

$$\Delta U_{\text{G}} = 0$$

Sans qu'aucune hypothèse n'ait été avancée quant à la nature du gaz, son énergie interne est conservée au cours de la transformation.

2

L'écriture du second principe sous sa forme analytique permet de faire intervenir dans notre raisonnement l'entropie créée par l'irréversibilité de la transformation.

$$\Delta S_{\{G + \text{paroi} + \text{vide}\}} = \underbrace{\Delta S_G + \Delta S_{\text{paroi}} + \Delta S_{\text{vide}}}_{S \text{ est extensive}} = \overbrace{\frac{Q^{\text{éch}}}{T_{\text{ext}}}}^{\text{adiabatique}} + S^{\text{créée}}$$

$Q^{\text{éch}} = 0$ car l'enceinte est calorifugée.

$$\Delta S_G + \underbrace{\Delta S_{\text{paroi}}}_0 + \underbrace{\Delta S_{\text{vide}}}_0 = S^{\text{créée}}$$

L'état thermodynamique de la paroi séparatrice n'est pas perturbé par la détente et toutes les fonctions thermodynamiques associées au vide sont nulles. Ainsi, l'augmentation de l'entropie du gaz est l'entropie créée :

$$\Delta S_G = S^{\text{créée}}$$

3 a. Les atomes constituant le gaz parfait monoatomique sont supposés ponctuels et sans interaction. Leur énergie interne est :

$$U = \frac{3}{2}nRT$$

La capacité thermique isochore molaire du gaz parfait est définie par :

$$C_{V_m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = \frac{dU_m}{dT}$$

U_m est l'énergie interne molaire du gaz parfait ($n = 1$).

La dérivée donne pour expression de C_{V_m} :

$$C_{V_m} = \frac{3}{2}R$$

A.N. $C_{V_m} = 12,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b. Le gaz parfait obéit à la première loi de Joule : son énergie interne ne dépend que de la température. L'expression différentielle de cette loi est :

$$dU_{GP} = nC_{V_m}dT = \frac{3}{2}nRdT$$

c. La détente étant isoénergétique, $\Delta U_{GP}(T) = \frac{3}{2}nR\Delta T = 0$ d'où :

$$T_2 = T_1$$

La température du gaz parfait est constante au cours de la détente. Celle-ci est isotherme.

d.

On peut donner directement la variation de l'entropie S du gaz parfait avec T et V car la pression du gaz n'est pas définie au cours de cette détente rapide. Rappelons que l'équilibre du gaz, constituant un système fermé et calorifugé, est atteint lorsque son entropie est maximale.

La variation d'entropie d'un gaz parfait au cours d'une transformation élémentaire isotherme est :

$$dS_{GP} = \frac{nR}{\gamma - 1} \frac{\overset{\text{isotherme}}{dT}}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Ainsi : $dS_{GP} = nR \frac{dV}{V}$

On peut observer dès à présent que l'entropie du gaz augmente avec le volume qu'il occupe :

$$\frac{dS_{GP}}{dV} = \frac{nR}{V} > 0$$

L'équilibre est atteint lorsque l'entropie est maximale : $\frac{dS_{GP}}{dV} = 0$

Ceci correspond à un volume infini : le gaz occupe nécessairement tout le volume qui lui est disponible. L'état initial correspond au volume V_1 occupé par le gaz et l'état final au volume $V_1 + V_2$. L'intégration entre ces deux états de la différentielle totale de l'entropie donne :

$$\Delta S_{GP} = nR \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right)$$

Puisque $V_1 = V_2$:

$$\Delta S_{GP} = nR \ln 2$$

Pour $n = 1$: $\Delta S_{GP} = R \ln 2 = 5,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Le résultat positif est conforme au second principe, il s'identifie à l'entropie créée au cours de cette transformation du système fermé et calorifugé. La source d'irréversibilité est la non-uniformité de la densité particulière dans les deux compartiments ; le transfert (ou diffusion) des particules est un phénomène irréversible.

4 a. Le gaz de Van der Waals n'obéit pas à la première loi de Joule puisque son énergie interne dépend de T et V :

$$U(T, V) = \underbrace{nC_{Vm}T}_{\text{agitation moléculaire}} + \underbrace{\left(-\frac{n^2a}{V}\right)}_{\text{énergie potentielle d'interaction}} + U_0$$

- (i) Le modèle prend en compte l'interaction des molécules entre elles : elle est inversement proportionnelle au volume occupé par le gaz. Plus la distance intermoléculaire $\left(\approx V^{\frac{1}{3}}\right)$ diminue et plus les molécules interagissent.
- (ii) Le premier terme est un terme d'agitation moléculaire proportionnel à la température du gaz.
- (iii) L'énergie interne est définie à une constante additive près U_0 .

b.

La détente de Joule et Gay-Lussac est isoénergétique et l'énergie interne dépend de T et V : il faut différentier l'expression de U pour le gaz de Van der Waals.

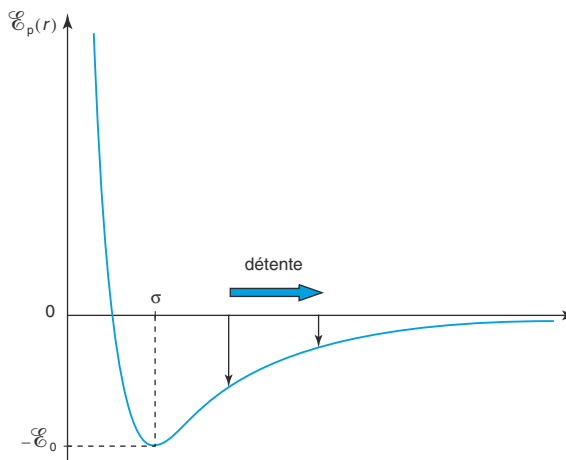
$$dU = nC_{Vm}dT + \frac{n^2a}{V^2}dV = 0$$

On en déduit le coefficient de Joule-Gay Lussac :

$$\mu_{GL} = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = -\frac{na}{C_{Vm}V^2} < 0$$

Le coefficient de Joule-Gay-Lussac permet d'évaluer la variation de température du gaz qui subit cette détente isoénergétique. On constate que ce coefficient est négatif : le gaz subit un refroidissement alors que le volume augmente.

Pour bien comprendre, observons l'évolution de l'énergie potentielle d'interaction de Lennard-Jones $\mathcal{E}_p(r)$ en fonction de la distance intermoléculaire r . Cette énergie potentielle décrit le comportement du gaz de Van der Waals peu dense considéré dans la zone $r > \sigma$:



Lors de la détente, la distance intermoléculaire augmente et l'énergie potentielle d'interaction augmente aussi. Puisque l'énergie interne est constante :

$$U(T, V) = \underbrace{nC_{Vm}T}_{\substack{\text{l'agitation} \\ \text{moléculaire} \\ \text{diminue}}} + \underbrace{\left(-\frac{n^2a}{V} \right)}_{\substack{\text{l'énergie} \\ \text{potentielle} \\ \text{d'interaction} \\ \text{augmente}}} + U_0 = c^{te}$$

la température T du gaz diminue nécessairement.

Dans le cas du gaz parfait $a = 0$ et $\mu_{GL} = 0$: la détente n'a pas d'influence sur la température du gaz.

c. Effectuons la différence :

$$U(T_2, V_1 + V_2) - U(T_1, V_1) = nC_{Vm}(T_2 - T_1) - n^2a \left(\frac{1}{V_1 + V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = 0$$

D'où l'expression de a :

$$a = \frac{C_{Vm}(T_2 - T_1)}{n \left(\frac{1}{V_1 + V_2} - \frac{1}{V_1} \right)}$$

Puisque $V_1 = V_2$, il vient :

$$a = \frac{2C_{Vm}V_1}{n}(T_1 - T_2)$$

A.N. Pour une mole, $a = 0,134 \text{ J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$.

d.

L'application du second principe permet d'écrire l'identité thermodynamique $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV$.

L'identité thermodynamique donne pour un gaz de Van der Waals soumis à une transformation quelconque :

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV = nC_{Vm} \frac{dT}{T} + \frac{1}{T} \left(\frac{n^2 a}{V^2} + P \right) dV = nC_{Vm} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V - nb} \\ &= nC_{Vm} \frac{dT}{T} + nR \frac{d(V - nb)}{V - nb} \end{aligned}$$

L'intégration de l'état initial à l'état final de la transformation considérée donne :

$$\Delta S_{VdW} = nC_{Vm} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_1 + V_2 - nb}{V_1 - nb} \right)$$

en conclusion

Une propriété essentielle et à retenir de la détente irréversible de Joule-Gay-Lussac est qu'elle est **isoénergétique quelle que soit la nature du gaz**. Dans le cas d'un gaz parfait, cette détente est aussi isotherme car celui-ci obéit à la première loi de Joule : son énergie interne ne dépend que de la température.

2 – Détente de Joule-Thomson (1852)

La détente de Joule-Thomson, plus facile à réaliser que la détente isoénergétique de Joule et Gay-Lussac, est aussi appelée détente de Joule-Kelvin. Le physicien écossais William Thomson fut anobli par la reine Victoria et a choisi de devenir Lord Kelvin, du nom d'une rivière qui coule à Glasgow en Écosse.

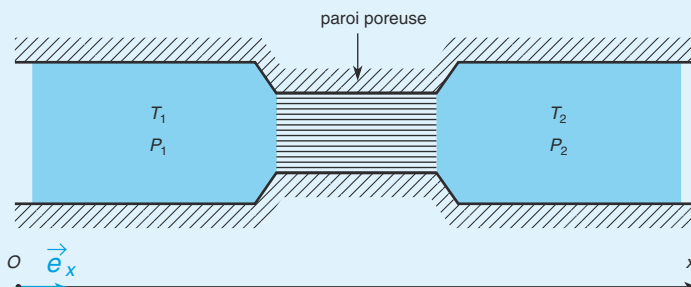
La **cryogénie** est la science de la production, du maintien et de l'utilisation des très basses températures. Par différents moyens techniques les scientifiques cherchent à s'approcher du zéro absolu qui correspond à $-273,15^\circ\text{C}$. La limite la plus élevée des températures dites cryogéniques n'est pas encore fixée, mais l'Institut National de la Standardisation et de la Technologie des États-Unis a suggéré que le terme « cryogénique » soit attribué à toutes les températures en dessous de -150°C . Ce domaine de la physique présente un grand intérêt technique et fondamental :

- aux très basses températures la plupart des gaz atmosphériques sont liquides, la cryogénie permet la production à grande échelle de gaz naturels liquéfiés à partir de l'air et rend possible leur stockage, leur transport commercial et leur utilisation ;

- l'agitation thermique des atomes et des molécules masque des phénomènes physiques plus fins : de nouvelles propriétés de la matière apparaissent à de très basses températures, en particulier des phases nouvelles qui sont le siège de phénomènes coopératifs comme la supraconductivité et la superfluidité.

L'hélium a une place privilégiée dans la physique des basses températures, c'est le gaz qui se rapproche le plus du zéro absolu. En 1908, la liquéfaction de l'hélium est obtenue à $4,2\text{ K}$ par Kamerlingh-Onnes à partir d'une série d'opérations du type détente Joule-Thomson, ces travaux marquèrent le début de la physique des basses températures.

Un écoulement en régime permanent est réalisé à travers une paroi poreuse.



Le gaz initialement à la pression P_1 et à la température T_1 en amont passe à la pression P_2 ($P_2 < P_1$) et à la température T_2 en aval. La canalisation est indéformable et isolée thermiquement. L'écoulement est suffisamment lent pour que l'on puisse négliger la vitesse d'ensemble du fluide en tout point de l'écoulement.

1 Montrer que le premier principe de la thermodynamique appliqué à un système fermé que vous préciserez permet de conclure au caractère **isenthalpique** de cette détente : elle s'effectue à enthalpie constante quelle que soit la nature du gaz.

2 Donner trois caractères essentiels de cette détente.

3 La chaleur $\delta Q^{\text{rév}}$ échangée avec l'extérieur par une mole d'un fluide homogène quelconque au cours d'une transformation élémentaire réversible s'exprime, en fonction des variables indépendantes T et P , à l'aide des coefficients calorimétriques molaires C_{Pm} et k_m par :

$$\delta Q^{\text{rév}} = C_{Pm} dT + k_m dP$$

En déduire le coefficient de Joule-Thomson $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$ en fonction du volume molaire V_m et des coefficients calorimétriques molaire C_{Pm} et k_m . Quel est l'intérêt d'introduire un tel coefficient ?

4 Le gaz subissant une telle détente est supposé parfait et monoatomique.

a. Rappeler l'expression de son enthalpie molaire H_m . En déduire la valeur de sa capacité thermique isobare molaire C_{Pm} .

b. Un gaz parfait obéit-il à la « deuxième loi de Joule » ? En déduire sa variation de température $\Delta T = T_2 - T_1$ et le travail des forces pressantes W_p qu'il reçoit au cours de cette détente.

c. Quelle est la variation d'entropie ΔS_{GP} du gaz parfait ? Dire pourquoi une compression de Joule-Thomson n'est jamais observée.

5 La détente est subie par une mole d'un gaz réel de Van der Waals dont l'équation d'état est :

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

V_m représente le volume molaire qu'il occupe.

Les constantes a (en $J \cdot m^3 \cdot mol^{-2}$) et b (en $m^3 \cdot mol^{-1}$) sont caractéristiques du fluide. Elles figurent sur le tableau suivant avec les températures de liquéfaction, de solidification et d'inversion :

Gaz	Coefficients		$T_{\text{inversion}}$		$T_{\text{liquéfaction}}$		$T_{\text{solidification}}$	
	$10^3 a$	$10^5 b$	K	°C	K	°C	K	°C
N ₂	130	3,91	621	347,8	77,3	-195,8	63,3	-209,7
H ₂	24,8	2,66	195	-78,1	20,4	-252,7	14	-259
³ He	3,44	2,37	23,6	-249,5	4,2	-268,9	Superfluide à 2,6 mK	

L'énergie interne molaire de ce gaz s'écrit :

$$U_m = \frac{3}{2}RT - \frac{a}{V_m} + U_{m0}$$

a. Montrer que le produit PV_m peut se mettre sous la forme approchée :

$$PV_m \approx RT - \frac{a}{V_m} + bP.$$

En déduire l'expression approchée de l'enthalpie molaire du gaz :

$$H_m \approx \frac{5}{2}RT + P\left(b - \frac{2a}{RT}\right) + U_{m0}$$

b. Déterminer les grandeurs molaires C_{Pm} et $(k_m + V_m)$ en fonction de a , b , R , P et T .

c. Exprimer le coefficient de Joule-Thomson μ_{JT} d'un gaz de Van der Waals en fonction de R , a , b , C_{Pm} et T puis déterminer la température d'inversion T_i de l'effet Joule-Thomson pour laquelle $\mu_{JT} = 0$. Calculer sa valeur pour les 3 gaz cités plus haut et comparer les résultats aux données expérimentales (elles sont données à la pression atmosphérique).

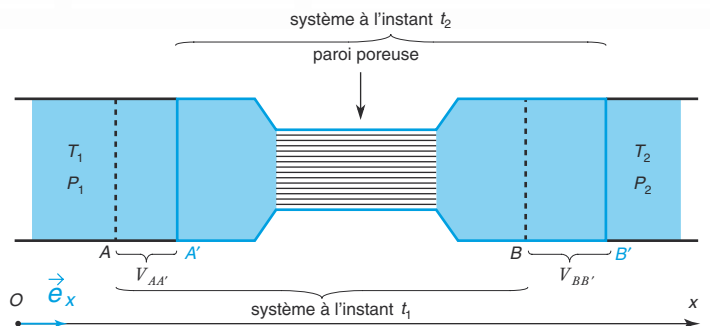
d. Dans quelle condition la détente permet-elle de refroidir le fluide ? Quel est le gaz que l'on peut refroidir à des températures usuelles ? Proposer une méthode permettant d'obtenir successivement les liquides cryogéniques pour aboutir à l'hélium liquide.

résolution méthodique

1

Appliquons le premier principe de la thermodynamique au système thermodynamique fermé constitué par une partie du gaz en écoulement.

Le système est une partie du gaz en écoulement dans le référentiel du laboratoire $\mathcal{R}$: à l'instant t_1 il occupe le volume délimité par AB et à l'instant t_2 le volume délimité par $A'B'$. Il contient toujours la même quantité de matière.



Le gaz est décrit par les variables d'état P , V et T

Premier principe de la thermodynamique appliqué au système :

$$\Delta \mathcal{E} = \Delta \left(\underbrace{\mathcal{E}_C^{\text{macro}} + \mathcal{E}_{P, \text{ext}/\mathcal{R}}}_{\substack{\text{énergie mécanique} \\ \text{terme macroscopique}}} + \underbrace{U}_{\substack{\text{énergie interne} \\ \text{terme microscopique}}} \right) = Q^{\text{éch}} + W_p$$

La vitesse du fluide est négligeable et l'énergie potentielle de pesanteur constante :

$$\Delta \mathcal{E} = \Delta U = \underbrace{Q^{\text{éch}}}_0 + W_p$$

La canalisation est thermiquement isolée : $Q^{\text{éch}} = 0 \Rightarrow \Delta U = W_p$

$$\Delta U = U(t_2) - U(t_1) = U_{A'B'} - U_{AB} = [U_{A'B} + U_{BB'}] - [U_{AA'} + U_{A'B}] = U_{BB'} - U_{AA'} = W_p$$

Le travail reçu par le gaz au cours de cette détente irréversible au travers des parois qui se déplacent est le *travail de transvasement* dont l'expression a été établie au chapitre 3 (« Savoir appliquer le cours », question 2) :

$$W_p = P_1 V_{AA'} - P_2 V_{BB'}$$

En conséquence :

$$U_{BB'} - U_{AA'} = P_1 V_{AA'} - P_2 V_{BB'}$$

En réorganisant cette expression :

$$\underbrace{U_{BB'} + P_2 V_{BB'}}_{H_{BB'}} = \underbrace{U_{AA'} + P_1 V_{AA'}}_{H_{AA'}}$$

Ajoutons maintenant $H_{A'B}$ aux deux membres de l'égalité $H_{BB'} = H_{AA'}$:

$$\underbrace{H_{A'B} + H_{BB'}}_{H_{A'B'}} = \underbrace{H_{AA'} + H_{A'B}}_{H_{AB}}$$

Puisque l'enthalpie $H_{A'B'}$ est l'enthalpie du système à l'instant t_2 et H_{AB} l'enthalpie de celui-ci à l'instant t_1 , on peut écrire :

$$H(t_2) = H(t_1)$$

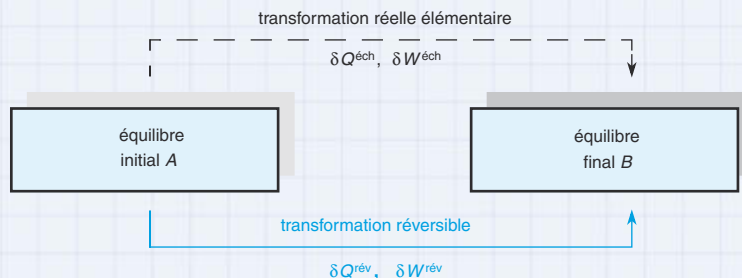
La détente est isenthalpique quelle que soit la nature du gaz.

2 La détente de Joule-Thomson est adiabatique, irréversible et isenthalpique.

L'évolution est adiabatique car les parois sont calorifugées et isenthalpique, nous venons de le démontrer. Elle est aussi irréversible à cause des frottements qui ralentissent le gaz dans l'étranglement. Les frottements sont une cause d'irréversibilité.

3

U étant une fonction d'état, sa variation est indépendante du chemin suivi. Pour qu'intervienne dans l'expression du premier principe exclusivement les grandeurs associées au système et non pas celles qui décrivent le milieu extérieur, il est avantageux d'associer à la transformation réelle irréversible une transformation réversible admettant même état initial et même état final :



Le premier principe sous sa forme analytique entraîne pour une transformation élémentaire :

$$dU = \underbrace{\overbrace{\delta Q^{\text{éch}}}^{\text{adiabatique}} + \delta W^{\text{éch}}}_{\text{transformation réelle}} = \underbrace{\delta Q^{\text{rév}} + \delta W^{\text{rév}}}_{\text{transformation réversible}} = \underbrace{\delta Q^{\text{rév}} - PdV}_{\text{transformation réversible}}$$

Attention :

$$\delta Q^{\text{éch}} \neq \delta Q^{\text{rév}} \quad \text{et} \quad \delta W^{\text{éch}} \neq \delta W^{\text{rév}}$$

La différentielle dH est nulle dans le cas de cette détente isenthalpique. Pour une mole de fluide en écoulement, nous pouvons écrire, en introduisant les grandeurs molaires :

$$\begin{aligned} dH_m &= d(U_m + PV_m) = \underbrace{\delta Q^{\text{rév}} - PdV_m}_{dU_m} + PdV_m + V_m dP = \delta Q^{\text{rév}} + V_m dP \\ &= C_{Pm} dT + (k_m + V_m) dP = 0 \end{aligned}$$

Le coefficient de Joule-Thomson est donc :

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \frac{(k_m + V_m)}{C_{Pm}}$$

La considération du signe de ce coefficient permet de prévoir le refroidissement ou le réchauffement du gaz au cours de la détente.

- Si le coefficient est positif, la température T est une fonction croissante de P ; la détente qui correspond à une diminution de la pression s'accompagne d'un refroidissement du gaz.
- Si le coefficient est négatif, la température T est une fonction décroissante de P ; la détente s'accompagne d'un réchauffement du gaz.

4

a. L'énergie interne molaire du gaz parfait monoatomique est : $U_m = \frac{3}{2}RT$.

Son équation d'état : $PV_m = RT$.

D'où l'expression de son enthalpie molaire :

$$H_m = U_m + PV_m = \frac{3}{2}RT + RT = \frac{5}{2}RT$$

La capacité thermique isobare molaire du gaz parfait est définie par :

$$C_{Pm} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_P = \frac{dH_m}{dT}$$

La dérivée donne pour expression de C_{Pm} :

$$C_{Pm} = \frac{5}{2}R$$

A.N. $C_{Pm} = 20,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b. Le gaz parfait obéit à la deuxième loi de Joule : son enthalpie ne dépend que de la température. L'expression différentielle de cette loi est :

$$\underbrace{dH_m}_{=0} = C_{Pm}dT = \frac{5}{2}RdT$$

La température du gaz parfait est constante au cours de la détente. Celle-ci est isotherme :

$$T_2 = T_1$$

$$\Delta T = 0$$

Comme l'enthalpie H , l'énergie interne ne dépend elle aussi que de T : $\Delta U = 0$ au cours de cette détente isotherme.

Or

$$\underbrace{\Delta U}_{=0} = W_p$$

Le travail de transvasement est nul.

$$W_p = P_1 V_{AA'} - P_2 V_{BB'} = 0$$

c.

La variation de l'entropie S du gaz parfait s'obtient directement en écrivant l'identité thermodynamique suivante pour une évolution isenthalpique :

$$dS = \frac{1}{T}dH - \frac{V}{T}dP$$

L'identité thermodynamique devient pour $dH = 0$:

$$dS = -\frac{V}{T}dP$$

L'équation d'état du gaz parfait permet d'isoler la variable P dans le second membre :

$$dS = -nR \frac{dP}{P}$$

L'intégration entre l'état du gaz en amont à la pression P_1 et l'état du gaz en aval à la pression P_2 ($P_2 < P_1$) donne :

$$\Delta S_{GP} = nR \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

Le résultat positif est conforme au second principe, il s'identifie à l'entropie créée au cours de cette transformation : l'entropie d'un système fermé calorifugé ne peut que croître.

Inversement, une compression ($P_2 > P_1$) correspond à une diminution de l'entropie, cette transformation est interdite par le second principe.

5 a.

La considération des valeurs numériques données dans le texte et un regard sur le résultat attendu doit vous donner une idée des approximations à effectuer et du chemin à suivre.

Développons l'équation d'état : $PV_m - bP + \frac{a}{V_m} - \frac{ab}{V_m^2} = RT$.

Ainsi :

$$PV_m = RT + bP + \frac{a}{V_m} \left(\frac{b}{V_m} - 1 \right)$$

Sauf aux hautes pressions, on peut écrire :

$$\frac{b}{V_m} \ll 1$$

En conséquence :

$$PV_m \approx RT + bP - \frac{a}{V_m}$$

Remarque :

Pour H_2 : $T = 300 \text{ K}$ et $P = 10^5 \text{ Pa}$ et $RT \approx 2,5 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$. Si le gaz a un comportement pas trop éloigné du gaz parfait :

$$V_m \approx \frac{RT}{P} \approx 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

avec $b = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, le rapport justifie l'approximation :

$$\frac{V_m}{b} \approx 10^{-3} \ll 1.$$

U_m vous est donné dans le texte et nous venons de calculer le produit PV_m . Or la définition de H_m est :

$$H_m = U_m + PV_m$$

Par définition $H_m = U_m + PV_m$, en remplaçant U_m et PV_m par leurs expressions :

$$H_m = \underbrace{\frac{3}{2}RT - \frac{a}{V_m} + U_{m0}}_{U_m} + \underbrace{RT - \frac{a}{V_m} + bP}_{\approx PV_m}$$

on obtient

$$H_m \approx \frac{5}{2}RT - 2\frac{a}{V_m} + bP + U_{m0} \approx \frac{5}{2}RT + P \left(b - \frac{2a}{PV_m} \right) + U_{m0}$$

Poursuivons l'approximation en considérant que le modèle n'est pas trop loin de celui du gaz parfait, c'est-à-dire $PV_m \approx RT$ du fait de la faiblesse des termes correctifs $\frac{a}{V_m}$ et bP dans l'équation obtenue dans la question précédente.

Ainsi :

$$H_m \approx \frac{5}{2}RT + P \left(b - \frac{2a}{RT} \right) + U_{m0}$$

b.

Nous avons démontré dans la question 3. la différentielle de H_m :

$$dH_m = C_{Pm}dT + (k_m + V_m)dP$$

Les grandeurs molaires sont obtenues par les dérivées partielles :

$$C_{Pm} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_P \quad k_m + V_m = \left(\frac{\partial H_m}{\partial P} \right)_T$$

Les dérivées partielles donnent :

$$C_{Pm} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_P = \frac{5}{2}R + \frac{2aP}{RT^2} > 0$$

$$k_m + V_m = \left(\frac{\partial H_m}{\partial P} \right)_T = b - \frac{2a}{RT}$$

Remarquons que C_{Pm} dépend de T et de P .

c. Le coefficient de Joule-Thomson est défini par :

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \frac{(k_m + V_m)}{C_{Pm}}$$

Les valeurs obtenues dans la question précédente donnent :

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{1}{C_{Pm}} \left(\frac{2a}{RT} - b \right)$$

Comme C_{Pm} est strictement positif, le signe et la nullité du coefficient ne dépendent que de $\left(\frac{2a}{RT} - b \right)$.

La température d'inversion est obtenue pour $\mu_{JT} = 0$: $T_i = \frac{2a}{Rb}$

	N ₂	H ₂	He
T_i théorique	799,8 K	224 K	34,9 K
T_i expérimental	621 K	195 K	23,6 K

Le modèle de Van der Waals donne une idée des ordres de grandeur de T_i et permet une analyse comparative des différents gaz.

d.

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{b}{TC_{Pm}} (T_i - T)$$

Au cours de la détente ($dP < 0$) :

si $T > T_i$: $\mu_{JT} < 0 \Rightarrow dT > 0$ réchauffement du gaz

si $T < T_i$: $\mu_{JT} > 0 \Rightarrow dT < 0$ refroidissement du gaz

Conséquence : pour refroidir un gaz par détente de Joule-Thomson, il faut au préalable l'amener en dessous de sa température d'inversion.

On peut refroidir de l'air par détente de Joule-Thomson et obtenir (sous 1 atmosphère) du diazote liquide à 77 K. Le diazote liquide permet de refroidir le dihydrogène et de l'amener à une température inférieure à sa température d'inversion. On obtient ensuite du dihydrogène liquide à 20 K par détente de JT. Le diazote liquide, puis le dihydrogène liquide permettent de même d'amener l'hélium en dessous de sa température d'inversion ; on peut ensuite liquéfier l'hélium par détente de JT. On obtient ainsi de l'hélium liquide à 4 K sous 1 atmosphère

en conclusion

Une propriété essentielle et à retenir de la détente irréversible de Joule-Thomson (ou Joule-Kelvin) est qu'elle est **isenthalpique quelle que soit la nature du gaz**. Dans le cas d'un gaz parfait, elle est aussi isotherme car celui-ci obéit à la seconde loi de Joule : son enthalpie ne dépend que de la température.

Machines thermiques

La principale préoccupation de Denis Papin était la machine à vapeur. En 1687, il publia un mémoire intitulé Description et usage de la nouvelle machine à soulever les eaux qui constitue la première proposition visant à sa réalisation. Le texte aurait été inspiré par l'observation du mouvement du couvercle de sa bouilloire soulevé sporadiquement par la vapeur produite lors de l'ébullition de l'eau. Cette anecdote est une première approche pour comprendre le fonctionnement d'un moteur thermique.

© Nathan, classe prépa

1 La « machine à soulever les eaux » (1687)

1.1. Principe d'une machine à vapeur

Effectuons un calcul simple. Une goutte d'eau a une masse $m = 0,1 \text{ g}$ et occupe un volume de $0,1 \text{ cm}^3$. Lorsqu'elle se vaporise dans les conditions usuelles de température et de pression ($T = 373 \text{ K}$ et $P = 10^5 \text{ Pa}$), elle augmente son volume de façon considérable. En supposant que la vapeur d'eau se comporte comme un gaz parfait, le rapport des volumes donne :

$$V_{\text{eau vapeur}} = n \frac{RT}{P} = \frac{m}{M(\text{H}_2\text{O})} \frac{RT}{P} \begin{cases} \text{masse molaire de l'eau : } M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \text{constante des gaz parfaits : } R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$$

$$V_{\text{eau vapeur}} \approx 1\,700 V_{\text{eau liquide}}$$

Ainsi, le volume occupé par chaque goutte d'eau liquide augmente d'un facteur 1 700 lorsqu'elle se vaporise. Ce rapport titanesque provoque, goutte après goutte, une augmentation considérable de la pression à l'intérieur de l'enceinte qui donne lieu à une force d'expansion susceptible de soulever le couvercle de la marmite mais surtout de déplacer des pistons pour mettre en mouvement les bateaux et les trains.

Nous sommes à l'aube de la Révolution Industrielle qui débuta dans la seconde moitié du XVIII^e siècle et donna naissance aux « machines » qui vont petit à petit se substituer au « travail à la main » : les énergies musculaire, animale, éolienne et hydraulique sont progressivement remplacées par la vapeur.

1.2. Représentation des transferts d'énergie

Un moteur thermique est une machine qui réalise la conversion de chaleur en travail. La bouilloire de Denis Papin utilise le transfert naturel de la chaleur d'un corps chaud vers un corps froid pour récupérer au passage du travail. L'eau est utilisée comme agent thermique et fonctionne ainsi entre deux sources de chaleur, c'est un moteur ditherme :

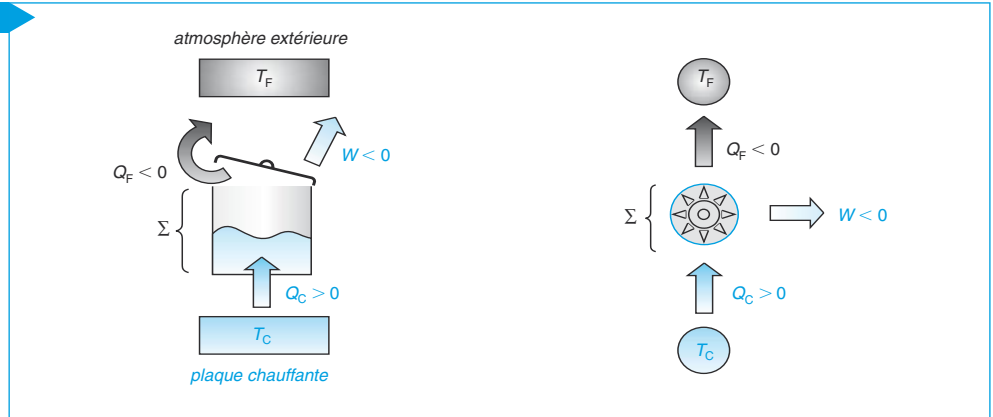
- (i) la source chaude est constituée d'une plaque chauffante à la température T_C ;
- (ii) la source froide est l'atmosphère extérieure à la température T_F .

Le moteur décrit un cycle à chaque fois que le couvercle retombe sur le récipient.

Le schéma qui suit représente les sens réels des transferts de chaleur et de travail, et les signes des énergies échangées sont définis **du point de vue de la machine** Σ , en accord avec la convention thermodynamique :

- (i) les échanges d'énergie sont positifs s'ils sont reçus par la machine ;
- (ii) les échanges d'énergie sont négatifs s'ils sont cédés par la machine.

Fig. 1



© Nathan, classe prépa

La conversion intégrale de la chaleur en travail est impossible et une partie de la chaleur est nécessairement transférée vers l'atmosphère extérieure. Cette perte d'énergie limite le rendement du moteur thermique.

2 Application des deux principes sur un cycle de fonctionnement

Remarque

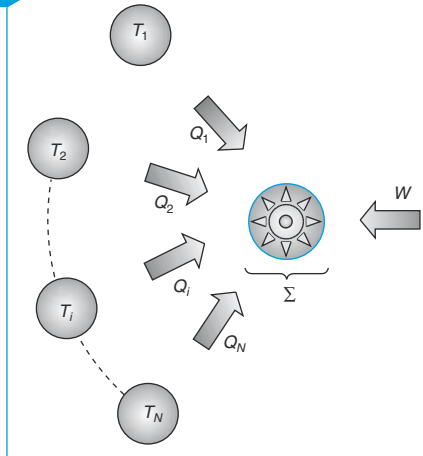
Une transformation cyclique ramène le système à son état initial.

Une machine thermique est un dispositif qui permet de réaliser une conversion d'énergie. Un fluide appelé agent thermique y décrit un cycle de transformation en échangeant de l'énergie thermique avec une ou plusieurs sources de chaleur.

2.1. Point de vue de la machine

Le système fermé (Σ) est la machine. Il est supposé macroscopiquement au repos et soumis à aucun champ de force extérieur.

Fig. 2



Remarque

Une machine thermique fermée n'échange pas de matière avec le milieu extérieur. Dans le cas d'une machine thermique ouverte, les transformations considérées sont subies par une masse parfaitement identifiée de fluide.

Sur un cycle de fonctionnement, la machine échange algébriquement un travail W avec le milieu extérieur et les énergies thermiques algébriques Q_i avec N sources de chaleur aux températures respectives T_i .

Les transferts énergétiques sont algébriques sur la représentation ci-contre (fig. 2) et évalués du point de vue de la machine.

2.2. Premier principe : bilan énergétique

Le premier principe appliqué au système sur un cycle de fonctionnement donne :

$$\Delta U_{\text{cycle}} = W + \sum_{i=1}^N Q_i = 0$$

2.3. Second principe : bilan entropique

Le second principe appliqué au système sur un cycle de fonctionnement donne :

$$\Delta S_{\text{cycle}} = S^{\text{éch}} + S^{\text{créée}} = \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} + S^{\text{créée}} = 0 \quad \text{avec} \quad S^{\text{créée}} \underset{\text{rév}}{\overset{\text{irr}}{\geq}} 0.$$

Il en résulte l'*inégalité de Clausius* :

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \underset{\text{rév}}{\overset{\text{irr}}{\leq}} 0$$

2.4. Première conséquence : le moteur cyclique monotherme n'existe pas

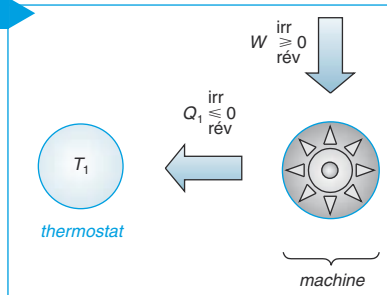
Une machine monotherme n'échange la chaleur Q_1 qu'avec une seule source à la température T_1 .

Dans ce cas, $N = 1$ et les principes donnent : $\Delta U_{\text{cycle}} = W + Q_1 = 0$ et $\frac{Q_1}{T_1} \underset{\text{rév}}{\overset{\text{irr}}{\leq}} 0$.

Ces deux conditions imposent nécessairement :

$$\underbrace{Q_1}_{\substack{\text{la chaleur} \\ \text{est cédée par} \\ \text{le système à} \\ \text{la source de} \\ \text{chaleur}}} \stackrel{\text{irr}}{\underset{\text{rév}}{\leq}} 0 \quad \text{et} \quad \underbrace{W}_{\substack{\text{le travail est} \\ \text{reçu par le} \\ \text{système}}} \stackrel{\text{irr}}{\underset{\text{rév}}{\geq}} 0.$$

Fig. 3



Le système est un **récepteur monotherme** qui transforme intégralement en énergie thermique le travail qu'il reçoit. La figure 3 présente les transferts réels de travail et de chaleur.

L'ensemble constitué du radiateur et de son fluide est un exemple de machine de ce type qui reçoit un travail d'origine électrique. Le thermostat est la pièce dont il faut maintenir la température T_1 constante. L'efficacité d'un tel dispositif est limitée, elle est définie par le rapport positif :

$$e = \frac{\text{transfert énergétique utile}}{\text{énergie fournie à la machine}} = -\frac{Q_1}{W} = 1.$$

Commentaire :

Une pompe à chaleur apporte aussi de la chaleur à une source chaude afin d'en maintenir la température constante. Cette chaleur a été prélevée à une seconde source de chaleur : la source froide. Nous verrons qu'un tel dispositif est plus intéressant que le récepteur monotherme : son efficacité est supérieure à 1.

• Conclusion :

- (i) le cycle monotherme réversible correspond à un transfert d'énergie nul ($Q_1 = 0$ et $W = 0$) ;
- (ii) le cas $W < 0$ est exclu par le second principe : « le cycle monotherme moteur est impossible ». Cette proposition constitue le **second principe selon Thomson**.

3 Les machines dithermes

Une machine ditherme n'échange de l'énergie par transfert thermique qu'avec deux sources de chaleur. La machine constitue le système (Σ) .

Le système reçoit :

- le travail W du milieu extérieur ;
- la quantité de chaleur Q_F d'une source froide à la température T_F ;
- la quantité de chaleur Q_C d'une source chaude à la température T_C ($T_C > T_F$).

Ces grandeurs sont positives si elles sont effectivement reçues par le système. Elles sont négatives dans le cas contraire.

3.1. Le diagramme de Raveau

Le premier principe appliqué au système sur un cycle de fonctionnement donne :

$$\Delta U_{\text{cycle}} = W + Q_C + Q_F = 0.$$

Le second principe appliqué au système sur un cycle de fonctionnement aboutit à l'inégalité de Clausius :

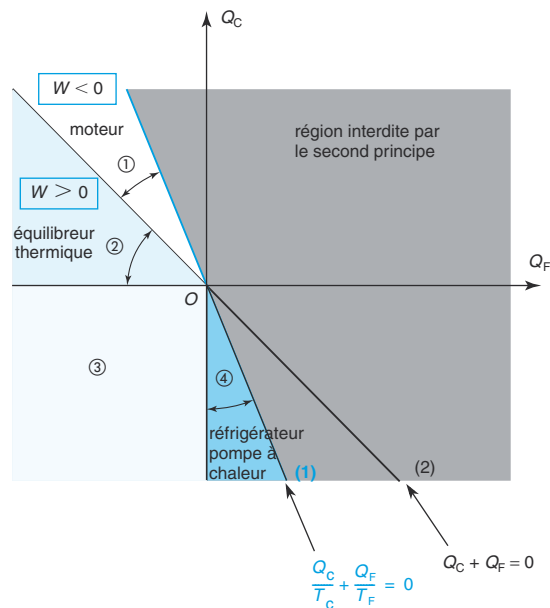
$$\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \leq_{\text{irr}} 0.$$

Dans le diagramme de Raveau $Q_C = f(Q_F)$ (fig. 4), chaque machine est représentée par un point à T_C et T_F fixées. Il permet de visualiser les différentes situations compatibles ou non avec le second principe :

- (i) l'inégalité de Clausius impose $Q_C \leq_{\text{irr}} -\frac{T_C}{T_F} Q_F$. Ainsi, toute la région située au-dessus de la droite (1) d'équation $Q_C = -\frac{T_C}{T_F} Q_F$ est interdite par le second principe et grisée sur le diagramme ;
- (ii) la frontière entre le moteur qui fournit du travail ($W < 0$) et le récepteur qui en consomme ($W > 0$) est la droite (2) d'équation $W = 0$, c'est-à-dire la deuxième bissectrice $Q_C = -Q_F$. Un moteur est représenté par un point au-dessus de cette droite et un récepteur par un point en dessous.

Il reste à considérer les sens des transferts thermiques entre la machine et les sources de chaleur par appréciation des signes de Q_C et Q_F .

Fig. 4



3.2. Classification des machines dithermes

Les quatre zones qui apparaissent sur le diagramme correspondent chacune à un type particulier de machine :

Représentation des transferts d'énergie	Machine ditherme
①	La différence entre la chaleur reçue de la source chaude T_C et la chaleur fournie à la source froide T_F est convertie en travail pour faire tourner le MOTEUR THERMIQUE.
②	Le travail fourni sert à accélérer l'échange naturel de la chaleur de la source chaude à la source froide. Les ÉQUILIBREURS THERMIQUES comme les ventilateurs de véhicules automobiles assurent cette fonction.
③	Le travail fourni sert à chauffer simultanément les deux sources de chaleur. Il ne présente pas d'intérêt pratique, la machine monotherme est en mesure d'assurer la conversion de travail en chaleur.
④	- Le travail fourni inverse le sens naturel des échanges de chaleur, il prélève de la chaleur à la source froide et rejette de la chaleur à la source chaude. - La fonction du RÉFRIGÉRATEUR est de refroidir la source froide. - La fonction de la POMPE À CHALEUR est de réchauffer la source chaude.

3.3. Représentations graphiques pour un système fermé

Un cycle théorique parcouru par le système lorsque toutes les transformations sont réversibles peut être représenté :

- (i) sur un **diagramme de Clapeyron** (V en abscisse, P en ordonnée) qui permet de « visualiser » le travail reçu par le système au cours d'un cycle réversible ;
- (ii) sur un **diagramme entropique** (S en abscisse, T en ordonnée) qui permet de « visualiser » la quantité de chaleur reçue par le système au cours d'un cycle réversible.

Le système est l'agent thermique, fluide soumis aux seules forces pressantes.

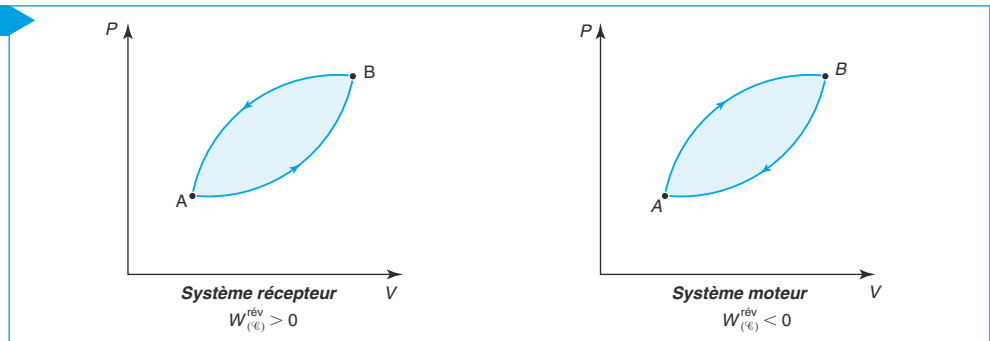
3.3.1. Représentation graphique du travail reçu par le système au cours d'un cycle réversible

Le travail reçu par le système sur un cycle réversible ($\mathcal{C}$) de fonctionnement est :

$$W_{(\mathcal{C})}^{\text{rév}} = - \oint_{(\mathcal{C})} P dV.$$

Le travail algébriquement reçu par le système au cours d'un cycle réversible est égal à l'aire intérieure à la représentation du cycle en diagramme de Clapeyron : ce travail est négatif si le cycle est décrit dans le sens horaire et positif si le cycle est décrit dans le sens trigonométrique.

Fig. 5



© Nathan, classe prépa

Commentaires :

- (i) Le diagramme de Clapeyron présente le plus souvent l'évolution de la pression du fluide en fonction de son **volume massique**. Cette présentation est avantageuse car elle ne fait intervenir que des grandeurs intensives indépendantes de la quantité de matière.
- (ii) Pour que ce diagramme puisse être établi il faut que la pression du fluide soit définie. Il suffit pour cela que l'évolution soit **quasi statique**.
- (iii) Lorsque la transformation du système est **quasi statique et mécaniquement réversible** (situation accessible et moins restrictive que la réversibilité), le diagramme de Clapeyron permet d'accéder au travail algébriquement reçu par le système. Au cours d'un cycle celui-ci est égal à l'aire du cycle :

$$W_{(\mathcal{C})} = - \oint_{(\mathcal{C})} P dV.$$

3.3.2. Représentation graphique de la quantité de chaleur reçue par le système au cours d'un cycle réversible

Le second principe appliqué au système dans le cas d'une transformation réversible donne :

$$dS = \frac{\delta Q^{\text{rév}}}{T} \leftarrow \text{température du système}$$

La quantité de chaleur reçue par le système sur un cycle $(\mathcal{C})$ de fonctionnement est ainsi :

$$Q_{(\mathcal{C})}^{\text{rév}} = \oint_{(\mathcal{C})} T dS.$$

La quantité de chaleur algébriquement reçue par le système au cours d'un cycle réversible est égale à l'aire intérieure à la représentation du cycle en diagramme entropique : elle est positive et donc effectivement reçue lorsque le cycle est décrit dans le sens horaire, et négative et donc cédée au milieu extérieur si le cycle est décrit dans le sens trigonométrique.

L'écriture du premier principe sur un cycle de fonctionnement réversible donne :

$$\Delta U_{\text{cycle}} = W_{(\mathcal{C})}^{\text{rév}} + Q_{(\mathcal{C})}^{\text{rév}} = 0.$$

En conséquence :

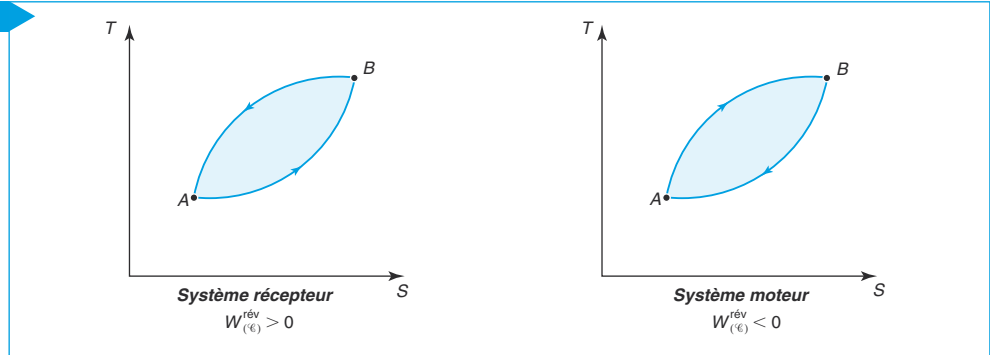
$$W_{(\mathcal{C})}^{\text{rév}} = -Q_{(\mathcal{C})}^{\text{rév}} = - \oint_{(\mathcal{C})} T dS.$$

Le diagramme entropique permet d'accéder au travail algébriquement reçu par le système mais au cours d'un cycle réversible seulement :

- un cycle moteur ($W < 0$) est décrit dans le sens horaire ;
- un cycle récepteur ($W > 0$) est décrit dans le sens trigonométrique.

La valeur de ce travail est égale à l'aire intérieure à la représentation du cycle.

Fig. 6



Remarque

En un point commun à l'adiabatique et à l'isotherme, la pente de l'adiabatique est supérieure à la pente de l'isotherme.

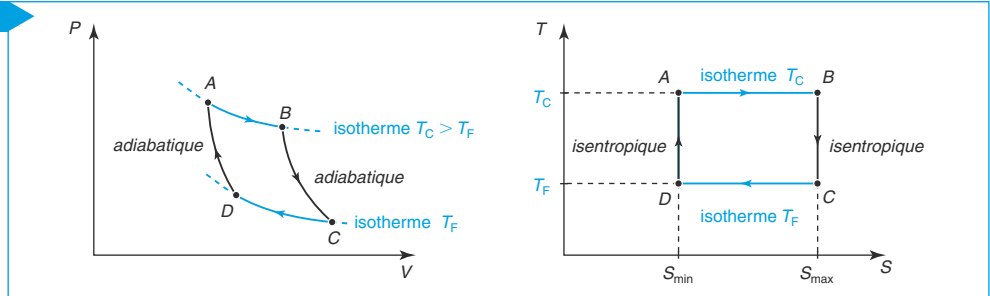
3.3.3. Application au cycle de Carnot

Le cycle de Carnot est un cycle réversible décrit par une machine ditherme en contact avec deux sources de chaleur : une source froide à la température T_F et une source chaude à la température T_C ($T_C > T_F$). Il comporte :

- deux évolutions isothermes aux températures respectives T_C et T_F ;
- deux évolutions adiabatiques.

Ses représentations en coordonnées de Clapeyron et en diagramme entropique sont données sur la figure 7.

Fig. 7



Remarques

- Une transformation adiabatique réversible est isentropique.
- L'isotherme de température la plus élevée est située, dans les deux graphiques, au-dessus de l'isotherme de température la plus faible.

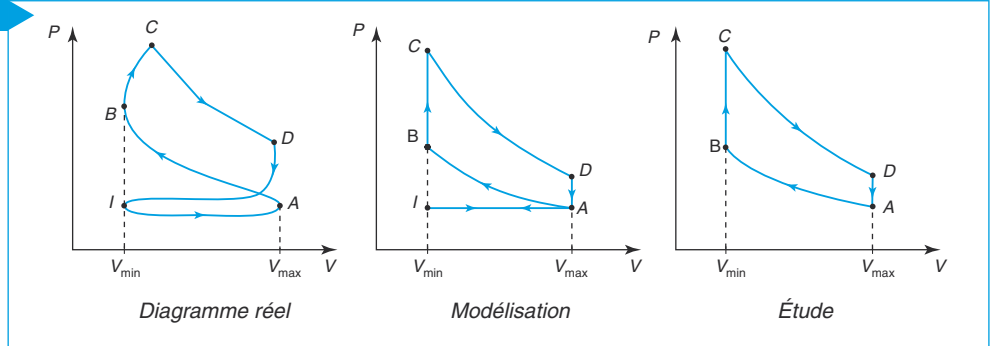
3.4. Diagramme de Watt

• Le **diagramme de Clapeyron** d'un **fluide** évoluant de manière quasi statique et mécaniquement réversible est le graphe représentant les variations de pression en fonction du volume massique V de fluide : le système fermé choisi est la quantité de matière constante de ce fluide.

• Le **diagramme de Watt** d'un **récepteur** dans lequel un fluide subit une transformation quasi statique et mécaniquement réversible représente les variations de pression en fonction du volume V variable du récepteur : le système est le récepteur.

La figure 8 présente le diagramme de Watt réel d'un cylindre du moteur d'un véhicule à essence et ses modélisations successives :

Fig. 8



Le cycle est constitué de deux boucles : une grande boucle parcourue dans le sens moteur et une plus petite dans le sens récepteur : le travail fourni par le système est obtenu en effectuant la différence de ces deux aires.

Une première modélisation consiste à négliger la boucle inférieure, à considérer que le retour DI passe par A et que les étapes $[AI]$ et $[IA]$ se compensent. Les étapes $[AI]$ et $[IA]$ sont les étapes d'admission du gaz « frais » dans le cylindre et du refoulement à l'extérieur du gaz brûlé : le système est ouvert.

Sur le cycle $ABCD$, les phases d'admission et de refoulement du gaz n'interviennent pas, le système constitué du gaz est fermé et décrit le cycle dit **Beau de Rochas** qui se décompose en deux isentropiques $[AB]$ et $[CD]$ et deux isochores $[BC]$ et $[DA]$.

3.5. Efficacité thermodynamique

L'efficacité thermodynamique d'une machine est un nombre positif défini par le rapport de deux transferts d'énergie :

$$e = \frac{\text{transfert énergétique utile}}{\text{énergie fournie à la machine}}.$$

Elle permet d'évaluer le taux de conversion en énergie et de comparer les performances de plusieurs machines.

4 Moteur thermique ditherme

4.1. Fonctionnement

Le moteur thermique ditherme est une machine thermique qui :

- fournit un travail W au milieu extérieur : $W < 0$;
- reçoit une quantité de chaleur Q_C de la source chaude à la température T_C : $Q_C > 0$;
- fournit une quantité de chaleur Q_F à la source froide à la température T_F : $Q_F < 0$.

4.2. Efficacité thermodynamique ou rendement du moteur

La vocation d'un moteur est de fournir du travail : l'énergie utile est W . Il reçoit la quantité de chaleur Q_C de la source chaude, la quantité de chaleur Q_F est à classer dans les pertes. L'efficacité ou rendement e du moteur est :

$$e_{\text{moteur}} = \frac{\text{transfert énergétique utile}}{\text{énergie fournie à la machine}} = -\frac{W}{Q_C}.$$

Premier principe appliqué à la machine sur un cycle de fonctionnement :

$$\Delta U_{\text{cycle}} = W + Q_C + Q_F = 0 \quad (1)$$

Second principe ou inégalité de Clausius : $\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \overset{\text{irr}}{\leq} 0$ (2)

De l'équation (1) se déduit : $-\frac{W}{Q_C} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C} \quad (1')$

et de l'équation (2) : $\frac{Q_F}{T_F} \overset{\text{irr}}{\leq} -\frac{Q_C}{T_C}$

en multipliant, sans changer le sens de l'inégalité de cette expression, par la grandeur positive $\frac{T_F}{Q_C}$, il vient : $\frac{Q_F}{Q_C} \overset{\text{irr}}{\leq} -\frac{T_F}{T_C}$. (2')

La considération des expressions (1') et (2') permet d'accéder au rendement maximum du moteur ditherme :

$$e_{\text{moteur}} \overset{\text{irr}}{\leq} 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

4.3. Théorème de Carnot

L'efficacité d'un moteur ditherme est maximale lorsque le cycle est décrit de façon réversible ; l'efficacité maximale ou **efficacité de Carnot** e_C ne dépend que des températures des sources T_C et T_F par la relation :

$$e_C = 1 - \frac{T_F}{T_C}.$$

Remarque :

Le rendement du moteur ne peut atteindre 1 et est limité uniquement par les valeurs des températures des sources. Il est indépendant du système thermodynamique en évolution cyclique et de ses détails techniques de fonctionnement.

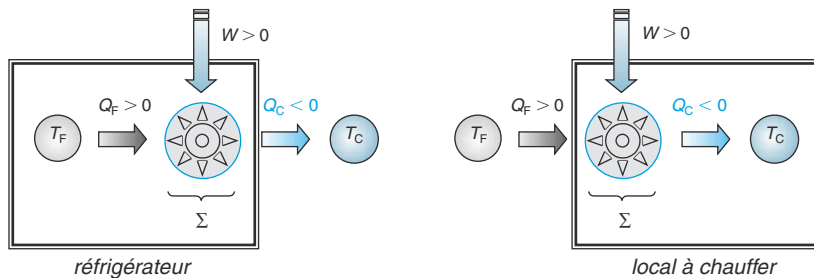
5 Réfrigérateur et pompe à chaleur dithermes

5.1. Fonctionnement

Le réfrigérateur et la pompe à chaleur sont des machines thermiques qui :

- reçoivent un travail W du milieu extérieur : $W > 0$;
 - reçoivent une quantité de chaleur Q_F de la source froide à la température T_F : $Q_F > 0$;
 - fournissent une quantité de chaleur Q_C à la source chaude à la température T_C : $Q_C < 0$.
- Leurs schémas de fonctionnement sont représentés figure 9. Pour le réfrigérateur il faut se placer du point de vue de la source froide et pour la pompe à chaleur du point de vue de la source chaude.

Fig. 9



Remarque

Le récepteur ditherme décrivant un cycle réversible est un cycle de Carnot dont le sens de parcours est inversé.

5.1.1. Le réfrigérateur

Le réfrigérateur est une machine qui absorbe une quantité de chaleur Q_F au contact de la source froide et un travail W , il rejette la chaleur Q_C au contact de la source chaude :

- la source froide est le bac à glace ;
- la source chaude est l'extérieur du réfrigérateur ;
- le travail est fourni par l'électricité du secteur.

5.1.2. La pompe à chaleur

La pompe à chaleur est une machine qui prélève une partie de l'énergie thermique à la source froide pour la céder à la source chaude. C'est le travail W qui permet l'inversion du transfert thermique naturel :

- la source chaude est le local à chauffer ;
- la source froide est l'atmosphère extérieure, un lac ou une rivière ;
- le travail est fourni par l'électricité du secteur.

5.2. Efficacités thermodynamiques

5.2.1. Efficacité d'un réfrigérateur

La fonction d'un réfrigérateur est de refroidir la source froide, l'énergie utile est donc la chaleur échangée avec celle-ci. L'efficacité d'un réfrigérateur s'exprime par :

$$e_{\text{réfrigérateur}} = \frac{\text{transfert énergétique utile}}{\text{énergie fournie à la machine}} = \frac{Q_F}{W}.$$

L'équation (1) issue du premier principe permet d'écrire :

$$e_{\text{réfrigérateur}} = \frac{Q_F}{W} = -\frac{Q_F}{Q_C + Q_F} = \frac{1}{-1 - \frac{Q_C}{Q_F}}.$$

Or en multipliant par $\frac{T_C}{Q_F} > 0$ l'équation $\frac{Q_F}{T_F} \stackrel{\text{irr}}{\leq} -\frac{Q_C}{T_C}$ née du second principe, on obtient :

$$\frac{T_C}{T_F} \stackrel{\text{irr}}{\leq} -\frac{Q_C}{Q_F}.$$

En soustrayant 1 aux deux membres de cette inégalité :

$$\frac{T_C}{T_F} - 1 \stackrel{\text{irr}}{\leq} -1 - \frac{Q_C}{Q_F}.$$

En inversant les deux membres positifs ($T_C > T_F$) de cette inégalité, il vient :

$$e_{\text{réfrigérateur}} \stackrel{\text{irr}}{\leq} \frac{T_F}{T_C - T_F}$$

L'efficacité d'un réfrigérateur est maximale pour la machine ditherme réversible de Carnot.

Théorème de Carnot relatif à un réfrigérateur :

L'efficacité d'un réfrigérateur est maximale lorsque le cycle est décrit de façon réversible ; l'efficacité maximale e_F ne dépend que des températures des sources T_C et T_F par la relation :

$$e_F = \frac{T_F}{T_C - T_F}.$$

5.2.2. Efficacité d'une pompe à chaleur

La fonction d'une pompe à chaleur est d'effectuer un transfert thermique vers la source chaude. L'efficacité d'une pompe à chaleur s'exprime par :

$$e_{\text{pompe à chaleur}} = \frac{\text{transfert énergétique utile}}{\text{énergie fournie à la machine}} = -\frac{Q_C}{W}.$$

L'équation (1) issue du premier principe permet d'écrire :

$$e_{\text{pompe à chaleur}} = -\frac{Q_C}{W} = \frac{Q_C}{Q_C + Q_F} = \frac{1}{1 + \frac{Q_F}{Q_C}}.$$

Or en multipliant par $\frac{T_F}{Q_C} < 0$ l'équation $\frac{Q_F}{T_F} \stackrel{\text{irr}}{\leq} -\frac{Q_C}{T_C}$ née du second principe, on obtient

en inversant le sens de l'inégalité : $-\frac{T_F}{T_C} \stackrel{\text{irr}}{\leq} \frac{Q_F}{Q_C}.$

Remarque

L'efficacité d'un réfrigérateur peut être supérieure à 1, elle est d'autant plus grande que les températures des sources sont proches. Elle devient infinie pour $T_C = T_F$, il est peu onéreux d'entretenir de faibles différences de températures.

Remarque

L'efficacité d'une pompe à chaleur ditherme est, formellement, l'inverse du rendement du moteur ditherme.

Remarque
L'efficacité d'une pompe à chaleur peut être supérieure à 1, elle est d'autant plus grande que les températures des sources sont proches.

En ajoutant 1 aux deux membres de cette inégalité : $1 - \frac{T_F}{T_C} \stackrel{\text{irr}}{\leq} 1 + \frac{Q_F}{Q_C}$.

En inversant les deux membres positifs ($T_C > T_F$) de cette inégalité, il vient :

$$e_{\text{pompe à chaleur}} \stackrel{\text{irr}}{\leq} \frac{T_C}{T_C - T_F}$$

L'efficacité d'une pompe à chaleur est maximale pour la machine ditherme réversible de Carnot.

Théorème de Carnot relatif à une pompe à chaleur :

L'efficacité d'une pompe à chaleur est maximale lorsque le cycle est décrit de façon réversible. L'efficacité maximale e_T ne dépend que des températures des sources T_C et T_F par la relation :

$$e_T = \frac{T_C}{T_C - T_F}$$

6 Cas des sources de température variable ou pseudosources

Nous avons vu que les thermostats ou sources de chaleur parfaits admettaient une capacité thermique infinie.

Le caractère fini de la capacité thermique implique une variation de leurs températures au cours du fonctionnement de la machine : ces sources de température variable sont appelées **pseudosources**.

Le raisonnement est le même que celui adopté dans le cas du modèle de la machine ditherme à condition d'appliquer les deux principes de la thermodynamique sous leurs formes différentielles à un *cycle élémentaire* au cours duquel les températures des sources ne varient quasiment pas.

Sur un cycle élémentaire de fonctionnement de la machine, le premier principe s'écrit :

$$dU_{\text{cycle élémentaire}} = \delta W + \delta Q_C + \delta Q_F = 0.$$

Le second principe donne :

$$\frac{\delta Q_C}{T_C} + \frac{\delta Q_F}{T_F} \stackrel{\text{irr}}{\leq} 0.$$

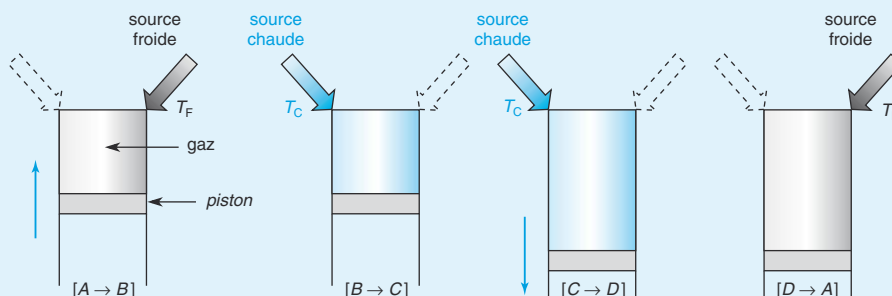
Si les deux sources de chaleur sont des pseudosources, leurs températures respectives dépendent chacune du temps : $T_C(t)$ et $T_F(t)$.

Tableau récapitulatif

Machine thermique	W	Q_F	Q_C	Efficacité	Efficacité de Carnot
Moteur	< 0	< 0	> 0	$e_{\text{moteur}} = -\frac{W}{Q_C}$	$e_C = 1 - \frac{T_F}{T_C}$
Réfrigérateur	> 0	> 0	< 0	$e_{\text{réfrigérateur}} = \frac{Q_F}{W}$	$e_F = \frac{T_F}{T_C - T_F}$
Pompe à chaleur	> 0	> 0	< 0	$e_{\text{pompe à chaleur}} = -\frac{Q_C}{W}$	$e_T = \frac{T_C}{T_C - T_F}$

1 – Le moteur à combustion externe : cycle Stirling (1816)

Le moteur Stirling est constitué d'un cylindre renfermant du gaz et d'un piston mobile récupérant l'énergie mécanique. C'est toujours le même gaz qui est mis à contribution et l'énergie thermique est fournie à l'extérieur du cylindre, c'est pour cette raison que le moteur Stirling est encore appelé « moteur à air chaud » ou « moteur à combustion externe ».



On considère dans le cylindre $n = 40 \cdot 10^{-3}$ mol d'air se comportant comme un gaz parfait de rapport $\gamma = 1,4$. L'air subit un cycle modélisé par les évolutions successives suivantes à partir de l'état A caractérisé par une pression $P_1 = 1$ bar et une température $T_1 = T_F = 300$ K :

- $[A \rightarrow B]$: compression isotherme au contact de la source froide à la température T_F jusqu'à l'état B de volume $V_2 = \frac{V_1}{10}$;
- $[B \rightarrow C]$: échauffement isochore au contact thermique de la source chaude à la température $T_C = 600$ K jusqu'à l'état C de température T_C ;
- $[C \rightarrow D]$: détente isotherme au contact de la source chaude à la température T_C jusqu'à l'état D de volume V_1 ;
- $[D \rightarrow A]$: refroidissement isochore au contact thermique de la source froide jusqu'à l'état A de température T_F .

L'évolution est quasi-statique et mécaniquement réversible.

- 1** Calculer les valeurs numériques de P , V et T pour chacun des états A , B , C et D . Compléter le tableau suivant :

	A	B	C	D
P en bar				
T en K				
V en m^3				

- 2** Représenter l'allure du cycle en coordonnées de Clapeyron (P , V). Comment peut-on, sans calcul, savoir si le cycle proposé est celui d'un moteur ou d'un système mécaniquement récepteur ?

- 3 Calculer pour chaque étape la chaleur (ou transfert thermique) et le travail reçus par le fluide. Compléter le tableau qui suit :

	<i>AB</i>	<i>BC</i>	<i>CD</i>	<i>DA</i>
<i>Q</i> en J	$Q_{AB} =$	$Q_{BC} =$	$Q_{CD} =$	$Q_{DA} =$
<i>W</i> en J	$W_{AB} =$	$W_{BC} =$	$W_{CD} =$	$W_{DA} =$

- 4 Commenter ces résultats. A-t-on bien un cycle moteur ?
- 5 Quelle est la production énergétique de ce système sur un cycle ? Quel en est le coût énergétique ? En déduire l'expression et la valeur numérique du rendement.
- 6 Calculer la valeur de l'entropie créée par irréversibilité au sein du système au cours d'un cycle. Quel type d'irréversibilité entre en jeu ici ?
- 7 Calculer la création d'entropie au sein du système au cours de l'échauffement isochore *BC*.

Données : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

résolution méthodique

Étude systématique d'un cycle thermodynamique :

[1] **Quel est le système étudié ?**

Le système fermé choisi est le fluide thermique. Le point de vue adopté est celui de la machine.

[2] **Quelles sont les variables qui caractérisent l'état d'équilibre de ce système ?**

Les variables d'état qui décrivent le système sont P , V et T .

[3] **Ces variables d'état sont-elles reliées par une équation d'état ?**

Le plus souvent, le fluide caloporteur a le comportement d'un gaz parfait. L'équation d'état de ce gaz réduit le nombre de degrés de liberté du système à 2 variables indépendantes. Son état pourra être représenté par un point en diagramme de Clapeyron (P , V).

[4] **Le système subit-il une transformation réversible ou quasi-statique et mécaniquement réversible ?**

Pour que le cycle thermodynamique soit représentable en coordonnées de Clapeyron, il faut qu'il soit décrit par le fluide de manière réversible ou quasi-statique et mécaniquement réversible.

[5] **Appliquer au système le premier principe de la thermodynamique**

Le système est macroscopiquement au repos et soumis à aucun champ de force extérieure. Sur un cycle de fonctionnement de la machine, le premier principe ne fait ici intervenir que le travail des forces pressantes :

$$\Delta U_{\text{cycle}} = Q + W = 0.$$

Rappelons la convention thermodynamique :

(i) les échanges d'énergie sont positifs s'ils sont reçus par la machine ;

(ii) les échanges d'énergie sont négatifs s'ils sont cédés par la machine.

[6] **Appliquer au système le second principe de la thermodynamique**

Le second principe appliqué au système échangeant de la chaleur avec N thermostats donne sur un cycle de fonctionnement :

$$\Delta S_{\text{cycle}} = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}} = \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} + S_{\text{créée}} = 0 \quad \text{avec} \quad S_{\text{créée}} \begin{matrix} \geq \\ \text{irr} \\ \text{rév} \end{matrix} 0.$$

Il conduit à l'**inégalité de Clausius** :

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq_{\text{rév}}^{\text{irr}} 0.$$

[7] **Efficacité thermodynamique de la machine thermique**

Elle est définie par le rapport positif :

$$e = \frac{\text{transfert énergétique utile}}{\text{énergie fournie à la machine}}.$$



Pour préciser les états du système, il faut bien observer le type de transformation qu'il subit :

- (i) transformation isotherme : sa température T est constante au cours de l'évolution ;
- (ii) transformation isobare : sa pression P est constante au cours de l'évolution ;
- (iii) transformation isochore : son volume V est constant au cours de l'évolution ;
- (iv) une transformation adiabatique réversible est isentropique, on pourra alors appliquer au gaz parfait les trois lois de Laplace :

$$PV^\gamma = \text{cte} \quad TV^{\gamma-1} = \text{cte} \quad T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cte}.$$

Rappelons que ces trois relations restent valables si la transformation est quasi statique et mécaniquement réversible.

Il faut ajouter la loi des gaz parfaits :

$$P_1 V_1 = nRT_1.$$

Partant de l'état initial et connaissant la quantité de matière de fluide, il est aisé, en utilisant la loi des gaz parfaits, d'accéder au volume du gaz dans l'état A :

$$V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} \Rightarrow V_1 = 10^{-3} \text{ m}^3.$$

La pression doit être exprimée en pascal et le volume en m^3 dans l'équation d'état du gaz parfait.

La température est constante et le volume divisé par 10 au cours de l'évolution $[A \rightarrow B]$:

$$T_B = T_F = 300 \text{ K} \quad V_2 = 10^{-4} \text{ m}^3.$$

La pression est obtenue par la loi des gaz parfaits : $P_2 = \frac{nRT_2}{V_2} \Rightarrow P_2 = 10 \text{ bar}$.

L'évolution $[B \rightarrow C]$ est isochore et la température de l'état C est $T_C = 600 \text{ K}$. Puisqu'elle est doublée par rapport à la précédente, l'équation d'état permet de conclure au doublement de la pression :

$$V_C = 10^{-4} \text{ m}^3; \quad T_C = 600 \text{ K}; \quad P_C = 20 \text{ bar}.$$

L'évolution $[C \rightarrow D]$ est isotherme et ramène le fluide au volume V_1 . La pression de l'état D est obtenue par la loi des gaz parfaits :

$$V_D = V_1 = 10^{-3} \text{ m}^3; \quad T_D = T_C = 600 \text{ K}; \quad P_D = 2 \text{ bar}.$$

Tous les résultats sont réunis dans le tableau suivant :

	A	B	C	D
P en bar	1	10	20	2
T en K	300	300	600	600
V en m^3	10^{-3}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-3}

2

Le travail algébriquement reçu par le système au cours d'un cycle quasi statique et mécaniquement réversible est égal à l'aire intérieure à la représentation du cycle en diagramme de Clapeyron : ce travail est négatif si le cycle est décrit dans le sens horaire et positif si le cycle est décrit dans le sens trigonométrique.

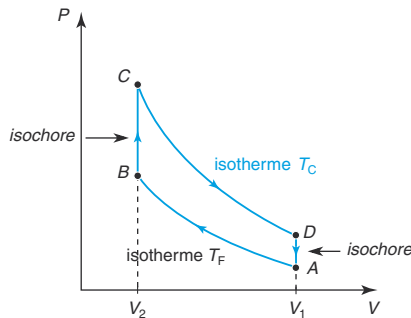
Le cycle de Stirling est constitué de $\begin{cases} 2 \text{ isochores} \\ 2 \text{ isothermes} \end{cases}$

L'équation d'une isotherme en coordonnées de Clapeyron est $P = \frac{nRT}{V}$.

Conséquences :

- (i) T étant constant, P décroît de manière hyperbolique en $\frac{1}{V}$;
- (ii) l'isotherme de température la plus élevée est située au-dessus de l'isotherme de température la plus basse.

Diagramme de Clapeyron du Cycle Stirling :



Le cycle est moteur puisque décrit dans le sens horaire.

3

Un gaz parfait obéit aux deux lois de Joule : son énergie interne U et son enthalpie H ne dépendent que de la température. En cas de variation de T :

$$dU(T) = C_V dT \text{ et } dH(T) = C_P dT.$$

Les capacités thermiques à volume constant et à pression constante sont définies respectivement par :

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \text{ et } C_P = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1}.$$

Le travail reçu par le fluide au cours d'une évolution $(\mathcal{C})$ quasi statique et mécaniquement réversible de $A \rightarrow B$ est :

$$W_{A \rightarrow B(\mathcal{C})} = - \int_{V_A(\mathcal{C})}^{V_B} P dV.$$

• $[A \rightarrow B]$: compression isotherme quasi statique et mécaniquement réversible au contact de la source froide à la température T_F .

Le travail reçu par le fluide est :

$$W_{AB} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \underbrace{nRT_1}_{P_1 V_1} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}.$$

L'intégration donne :

$$W_{AB} = -P_1 V_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Puisque le gaz subit une compression isotherme, son énergie interne est constante :

$$\Delta U_{AB} = Q_{AB} + W_{AB} = 0.$$

Ainsi : $Q_{AB} = -W_{AB} = P_1 V_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

• **[B → C] : échauffement isochore**

Le volume du système étant constant, il ne reçoit aucun travail des forces pressantes :

$$W_{BC} = 0$$

Le premier principe donne :

$$\Delta U_{BC} = Q_{BC} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_C - T_F)$$

• **[C → D] : détente isotherme quasi statique et mécaniquement réversible** à la température T_C

Par le même raisonnement que pour l'évolution $A \rightarrow B$, on obtient :

$$W_{CD} = -P_C V_2 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = -nRT_2 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) \quad \text{et} \quad Q_{CD} = -W_{CD} = P_C V_2 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

• **[D → A] : refroidissement isochore**

Par le même raisonnement que pour l'évolution $B \rightarrow C$, on obtient :

$$W_{DA} = 0 \quad \text{et} \quad \Delta U_{DA} = Q_{DA} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_F - T_C)$$

Les applications numériques sont réunies dans le tableau suivant :

	<i>AB</i>	<i>BC</i>	<i>CD</i>	<i>DA</i>
<i>Q en J</i>	$Q_{AB} = -230,2 \text{ J}$	$Q_{BC} = 249,3 \text{ J}$	$Q_{CD} = 460,5 \text{ J}$	$Q_{DA} = -249,3 \text{ J}$
<i>W en J</i>	$W_{AB} = +230,2 \text{ J}$	$W_{BC} = 0$	$W_{CD} = -460,5 \text{ J}$	$W_{DA} = 0$



4 Le système reçoit la quantité de chaleur $Q_{BC} + Q_{CD}$ par contact thermique avec la source chaude $T_C = 600 \text{ K}$.

$$Q_{BC} + Q_{CD} = 709,8 \text{ J}.$$

Le système cède la quantité de chaleur $Q_{AB} + Q_{DA}$ par contact thermique avec la source froide $T_F = 300 \text{ K}$.

$$Q_{AB} + Q_{DA} = -479,5 \text{ J}.$$

Le cycle est moteur car le travail **global** reçu par le système est négatif :

$$W_{\text{cycle}} = W_{AB} + W_{CD} = -230,3 \text{ J}.$$

5

Le rendement du cycle moteur est défini par le rapport positif :

$$e = \frac{\text{transfert énergétique utile}}{\text{énergie fournie à la machine}}.$$

Le transfert énergétique utile est le travail fourni par le moteur : $|W_{\text{cycle}}| = 230,3 \text{ J}$.

Le coût correspond à l'énergie thermique fournie à la machine par la source chaude :

$$Q_{BC} + Q_{CD} = 709,8 \text{ J}.$$

Le rendement est ainsi défini par :

$$e = -\frac{W_{\text{cycle}}}{Q_{BC} + Q_{CD}} = 0,32$$

6 Sur un cycle, le second principe donne :

$$\Delta S_{\text{cycle}} = S_{\text{cycle}}^{\text{éch}} + S_{\text{cycle}}^{\text{créée}} = 0.$$

L'entropie créée au sein du système au cours d'un cycle est donc l'opposée de l'entropie échangée :

$$S_{\text{cycle}}^{\text{créée}} = -S_{\text{cycle}}^{\text{éch}} = -\underbrace{\frac{Q_{BC} + Q_{CD}}{T_C}}_{\substack{\text{entropie} \\ \text{échangée avec la} \\ \text{source chaude}}} - \underbrace{\frac{Q_{AB} + Q_{DA}}{T_F}}_{\substack{\text{entropie} \\ \text{échangée avec} \\ \text{la source froide}}}$$

$$\text{A.N. : } S_{\text{cycle}}^{\text{créée}} = 0,41 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

La cause d'irréversibilité est le transfert thermique lié à la différence de température entre le système et le milieu extérieur.

7

Rappelons l'expression de la variation d'entropie d'un gaz parfait lors d'une transformation élémentaire :

$$dS_{\text{GP}} = \frac{nR}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}.$$

Cette relation est à connaître.

L'écriture du second principe sur l'évolution $B \left\{ \begin{matrix} T_F \\ V_B \end{matrix} \right\} \rightarrow C \left\{ \begin{matrix} T_C \\ V_C \end{matrix} \right\}$ est :

$$\Delta S_{BC} = S_{BC}^{\text{éch}} + S_{BC}^{\text{créée}}.$$

L'entropie créée au sein du système au cours de l'échauffement isochore BC s'obtient par différence : $S_{BC}^{\text{créée}} = \Delta S_{BC} - S_{BC}^{\text{éch}}$.

Or la variation d'entropie d'un gaz parfait est :

$$\Delta S_{BC} = \frac{nR}{\gamma - 1} \int_{T_F}^{T_C} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_B}^{V_C} \frac{dV}{V} = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T_C}{T_F}\right) + nR \ln\left(\frac{V_C}{V_B}\right) = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T_C}{T_F}\right).$$

$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{=1}$

L'entropie échangée s'exprime simplement par :

$$S_{BC}^{\text{éch}} = \frac{Q_{BC}}{T_C}.$$

Ainsi :
$$S_{BC}^{\text{créée}} = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T_C}{T_F}\right) - \frac{Q_{BC}}{T_C}$$

A.N. : $S_{BC}^{\text{créée}} = 0,16 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$

2 – Moteur thermique entre deux sources de températures variables

Un moteur thermique fonctionne réversiblement entre deux sources de températures variables au cours du temps ou pseudo-sources :

- la température de la source chaude est notée $T_C(t)$;
- la température de la source froide est notée $T_F(t)$.

Les sources sont de même capacité thermique $C = 400 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$, leurs températures initiales sont respectivement $T_{0C} = 373 \text{ K}$ et $T_{0F} = 283 \text{ K}$.

- 1 Déduire du second principe de la thermodynamique la relation entre $T_C(t)$, $T_F(t)$, T_{0C} et T_{0F} .
- 2 Déterminer la température finale T_f atteinte par les deux sources lorsque le moteur cesse de fonctionner.
- 3 Déterminer le travail W fourni par le moteur pendant toute la durée du fonctionnement.
- 4 Calculer l'efficacité thermodynamique ou rendement ℓ_{moteur} de ce moteur. Le comparer avec le rendement théorique maximal ℓ_{Carnot} obtenu si les températures initiales des sources avaient été maintenues constantes.

résolution méthodique

L'étude d'un cycle thermodynamique lorsque le système échange de la chaleur avec des sources de température variable ne diffère par rapport à la résolution méthodique précédente que dans l'application des premier et deuxième principe : ces principes sont écrits sous leurs formes différentielles pour un cycle élémentaire au cours duquel les températures des sources ne varient quasiment pas.

[5] Appliquer au système le premier principe de la thermodynamique sur un cycle élémentaire de fonctionnement de la machine

$$dU_{\text{cycle élémentaire}} = \delta W + \delta Q_C + \delta Q_F = 0.$$

[6] Appliquer au système le second principe de la thermodynamique sur un cycle élémentaire de fonctionnement de la machine

Il aboutit à l'inégalité de Clausius :

$$\frac{\delta Q_C}{T_C(t)} + \frac{\delta Q_F}{T_F(t)} \stackrel{\text{irr}}{\leq} 0.$$

1 Le système fermé choisi est le fluide thermique. Le point de vue adopté est celui de la machine. Elle fonctionne réversiblement entre deux sources de température variable.

Premier principe appliqué au système sur un cycle élémentaire :

$$dU_{\text{cycle élémentaire}} = \delta W + \delta Q_C + \delta Q_F = 0.$$

Deuxième principe appliqué au système sur un cycle élémentaire réversible :

$$dS_{\text{cycle élémentaire}} = \frac{\delta Q_C}{T_C(t)} + \frac{\delta Q_F}{T_F(t)} = 0.$$

Pour accéder aux expressions des quantités de chaleur échangées, nous allons nous intéresser d'abord à la source chaude. Sa variation d'énergie interne est :

$$dU_{\text{source chaude}} = \underbrace{\delta Q_V^{\text{éch}}}_{\substack{\text{reçue} \\ \text{par la source}}} = CdT_C.$$

Toute la chaleur fournie par la source chaude étant reçue par le système :

$$\underbrace{-\delta Q_V^{\text{éch}}}_{\substack{\text{fournie} \\ \text{par la source}}} = \underbrace{\delta Q_C}_{\substack{\text{reçue} \\ \text{par le système}}}$$

Ainsi : $\delta Q_C = -CdT_C$.

Par le même raisonnement appliqué à la source froide, la quantité de chaleur qu'elle transfère au système est : $\delta Q_F = -CdT_F$.

Le second principe devient : $dS_{\text{cycle élémentaire}} = -C\left(\frac{dT_C}{T_C(t)} + \frac{dT_F}{T_F(t)}\right) = 0$.

Après simplification par C et en intégrant cette expression entre l'instant $t = 0$ et l'instant t , il vient :

$$\int_{T_{0C}}^{T_C} \frac{dT_C}{T_C(t)} + \int_{T_{0F}}^{T_F} \frac{dT_F}{T_F(t)} = 0.$$

D'où :

$$\ln\left(\frac{T_C}{T_{0C}}\right) + \ln\left(\frac{T_F}{T_{0F}}\right) = 0.$$

Ainsi :

$$T_C(t)T_F(t) = T_{0C}T_{0F}$$

2

Le moteur cesse de fonctionner lorsqu'il n'y a plus de transfert de chaleur de la source chaude à la source froide via la machine. Autrement dit, lorsque les températures des sources sont égales.

Le moteur s'arrête à l'instant t_0 correspondant à l'égalité des températures des sources :

$$T_C(t_0) = T_F(t_0) = T_f.$$

À cet instant $T_C(t_0)T_F(t_0) = T_f^2 = T_{0C}T_{0F}$ et la température des sources est :

$$T_f = \sqrt{T_{0C}T_{0F}}$$

A.N. : $T_f = 324,9 \text{ K}$.

3

Pour faire intervenir le travail dans notre raisonnement, il faut revenir au premier principe que nous n'avons pas encore exploité.

$$dU_{\text{cycle élémentaire}} = \delta W + \delta Q_C + \delta Q_F = 0.$$

Le travail élémentaire reçu par le système est obtenu par :

$$\delta W = -\delta Q_C - \delta Q_F = C dT_C + C dT_F.$$

En intégrant de l'instant $t = 0$ à l'instant t_0 , on obtient tout le travail reçu par le fluide :

$$W = C \int_{T_{0C}}^{T_f} dT_C + C \int_{T_{0F}}^{T_f} dT_F = C(2T_f - T_{0C} - T_{0F}).$$

En remplaçant T_f par sa valeur, il vient finalement : $W = -C(\sqrt{T_{0C}} - \sqrt{T_{0F}})^2$

A.N. : $W = -2,5 \cdot 10^6 \text{ J}$.

Le travail obtenu par ce cycle moteur est bien négatif.

4

Le rendement du cycle moteur est défini par le rapport positif :

$$e_{\text{moteur}} = \frac{\text{transfert total d'énergétique utile}}{\text{énergie totale fournie à la machine}}$$

Le rendement est défini par :

$$e_{\text{moteur}} = -\frac{W}{Q_C}.$$

W étant connu, il reste à définir Q_C . Toute la quantité de chaleur reçue par le système de la part de la source chaude entre les instants $t = 0$ et t_0 est :

$$Q_C = -C \int_{T_{0C}}^{T_f} dT_C = -C(T_f - T_{0C}).$$

D'où l'expression du rendement :

$$e_{\text{moteur}} = \frac{(\sqrt{T_{0C}} - \sqrt{T_{0F}})^2}{(T_{0C} - T_f)} = \frac{(\sqrt{T_{0C}} - \sqrt{T_{0F}})^2}{(T_{0C} - \sqrt{T_{0C}T_{0F}})}.$$

Cette relation s'écrit de façon simple et symétrique :

$$e_{\text{moteur}} = \frac{\sqrt{T_{0C}} - \sqrt{T_{0F}}}{\sqrt{T_{0C}}}$$

A.N. : $e_{\text{moteur}} = 12,9 \%$.

Comparons avec le rendement du cycle de Carnot décrit de manière réversible :

$$e_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_F}{T_C} = 24,1 \%.$$

Le rendement du moteur entre deux sources de température variable est faible devant le rendement de Carnot.

Changements d'état du corps pur

1 États de la matière

1.1. Le corps pur

Un **corps pur** est un système constitué d'une seule espèce chimique.

On distingue :

- (i) les corps purs simples constitués d'un seul type d'élément : Fe(s) , $\text{Br}_2(\text{l})$, He(g) ...
- (ii) les corps purs composés constitués de plusieurs types d'éléments : NaCl(s) , $\text{H}_2\text{O(l)}$, $\text{CO}_2(\text{g})$...

1.2. Les états physiques de la matière

Le corps pur peut exister sous trois états physiques principaux différents (ou **phases**) : solide, liquide ou gaz.

Une **phase** est toute partie d'un système thermodynamique dans lequel les paramètres d'état intensifs varient de manière continue.

Cela inclut les masses volumiques et les indices de réfraction :

- deux phases sont séparées sous l'effet de la pesanteur, la phase la plus dense étant située en dessous de la phase la moins dense ;
- l'interface entre les deux phases est visible.

Nous supposons que :

- (i) chaque phase du corps pur étudié est homogène : les paramètres intensifs ont même valeur en tout point de la phase étudiée,
- (ii) le corps pur ne se décompose pas dans le domaine de température considéré.

1.2.1. Aspect macroscopique

La masse volumique des solides ou des liquides (quelques $10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) étant très supérieure à la masse volumique des gaz (quelques $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), on désigne par **état condensé** l'état liquide ou l'état solide :

Remarque

Un **mélange** est, au contraire du corps pur, constitué de plusieurs espèces chimiques.

Remarque

On parle de vapeur ou d'état vapeur lorsque le gaz est proche des conditions de liquéfaction.

Remarque

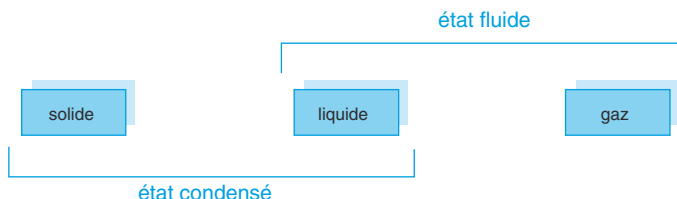
L'indice précise l'état physique du corps pur :
 – (s) solide,
 – (l) liquide,
 – (g) gaz ou
 (v) vapeur.

- (i) le solide est quasi incompressible, il a une forme propre et un volume propre,
- (ii) les liquides sont très peu compressibles, ils ont également un volume propre, mais n'ont pas de forme propre.

L'état gazeux et l'état liquide constituent l'**état fluide** caractérisé par sa capacité à s'écouler et à épouser le volume de l'enceinte qui le contient. Les gaz, quant à eux, sont compressibles, ils n'ont ni volume, ni forme propre et occupent tout le volume dont ils peuvent disposer.

Remarque

Un liquide est à la fois un état fluide et un état condensé.



1.2.2. Aspect microscopique

L'état solide est l'état le plus ordonné. Les atomes, ions ou molécules du solide sont disposés selon un arrangement géométrique régulier et constituent un réseau cristallin. Sa cohésion est due aux forces d'interaction très grandes : chaque particule vibre autour de sa position d'équilibre.

Pour les liquides, les particules se répartissent selon des couches qui glissent les une sur les autres lorsque le fluide est en mouvement. Les forces de frottements entre elles caractérisent la viscosité du fluide. On passe de l'état solide à l'état liquide par rupture de certaines forces d'interaction : l'énergie fournie permet aux particules de quitter leurs positions régulières dans le cristal.

Les molécules des gaz sont libérées des forces moléculaires de l'état liquide et se répartissent au hasard. Leurs interactions principales sont dues aux chocs intermoléculaires. C'est l'état le plus désordonné.

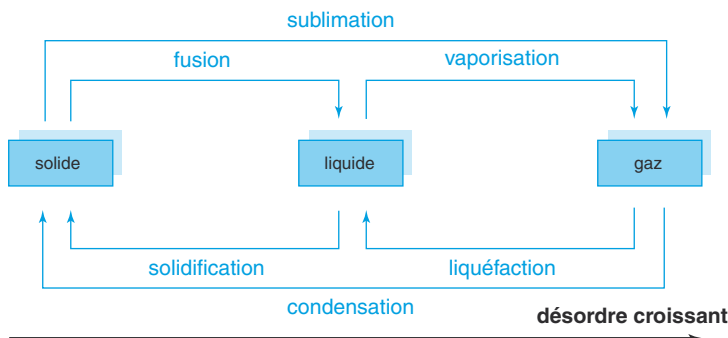
1.3. Les changements de phase

L'état thermodynamique du corps pur, et donc ses propriétés, dépendent tout particulièrement de variables que l'on peut contrôler de l'extérieur : la température T et la pression P .

- La modification de ces paramètres extérieurs peut conduire le corps pur, ou une partie seulement de celui-ci, à passer d'une phase caractérisée par un ensemble de propriétés à une autre phase où ses propriétés seront différentes. Cette évolution est un **changement d'état** ou une **transition de phase**.

- Selon les conditions, deux ou trois phases du corps pur peuvent coexister, la stabilité relative de l'un ou l'autre état dépendant de T et de P . Il y a alors **équilibre de changement d'état**.

• Vocabulaire des divers changements d'état



Remarque

Un système comportant une seule phase est **monophasé** et un système comportant deux phases est **diphasé**.

• Évaporation

Il y a évaporation lorsque la vaporisation a lieu dans le vide ou en présence d'une atmosphère illimitée.

• Ébullition

Il y a ébullition si la vaporisation s'accompagne de formation de bulles de vapeur au sein du liquide. Elle peut être réalisée en chauffant un liquide maintenu sous une atmosphère à pression constante ou en diminuant la pression de l'atmosphère surmontant le liquide à température constante.

2 Diagramme d'état (P, T)

Un système thermodynamique fermé, soumis aux seules forces pressantes et à l'équilibre dans un état particulier de la matière, peut être décrit par les trois variables d'état : la pression P , la température T et le volume V .

Une « carte » des phases peut être établie dans le plan (P, T) pour un volume V fixé ou dans le plan (P, V) à une température T fixée.

2.1. Variance du système

La **variance** est le nombre de paramètres intensifs nécessaires et suffisants pour définir l'état d'équilibre du système.

Autrement dit, c'est le nombre de paramètres intensifs que l'on peut faire varier de façon indépendante sans changer la nature du système.

Pour un corps pur, la variance v s'exprime simplement :

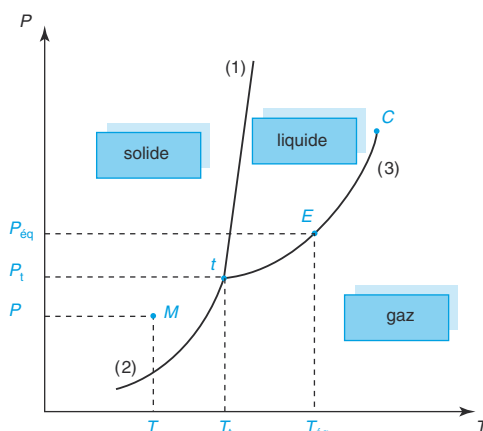
$$v = 3 - \phi$$

Le nombre ϕ (égal à 1, 2 ou 3) est le nombre de phases du corps pur en équilibre.

2.2. Étude descriptive du diagramme d'état (P, T)

La figure qui suit présente l'allure la plus générale du diagramme (P, T) d'un corps pur :

Fig. 1



Remarque
Vous verrez en seconde année une définition de la variable associée à un système physico-chimique constitué de plusieurs espèces chimiques en équilibre dans des phases différentes (théorème de Gibbs).

Le diagramme est constitué de trois courbes qui divisent le plan (P, T) en trois domaines disjoints correspondant, pour chacun, aux domaines d'existence du corps pur en phase solide, liquide ou vapeur.

Le corps pur est sous une seule phase : $\mathcal{V} = 2$; le système est divariant : les paramètres P et T sont indépendants.

L'état particulier du corps pur est représenté par un point M sur le diagramme, le corps pur est supposé être ici dans l'état solide.

2.2.1. Diagramme de changement d'état : courbes $P_{\text{eq}} = \pi(T)$

Lorsque le corps pur existe sous deux phases φ_1 et φ_2 en équilibre thermodynamique, cet équilibre de changement d'état est traduit par :



Le corps pur est sous deux phases en équilibre : $\mathcal{V} = 1$; le système est monovariant : les paramètres P et T ne sont pas indépendants, un seul paramètre intensif est nécessaire et suffisant pour décrire ce système diphasé.

La pression de changement d'état dépend exclusivement de la température soit $P_{\text{eq}} = \pi(T)$:
 – tant que les deux phases sont en présence sous une pression donnée, la température est parfaitement déterminée ;

– si l'on veut faire varier un de ces paramètres indépendamment de l'autre, il y a rupture de l'équilibre et disparition d'une phase.

Trois courbes du diagramme (P, T) correspondent à l'équilibre diphasé du corps pur :

- (1) la courbe de fusion : équilibre $\varphi_{\text{sol}} \rightleftharpoons \varphi_{\text{liq}}$;
- (2) la courbe de sublimation : équilibre $\varphi_{\text{sol}} \rightleftharpoons \varphi_{\text{gaz}}$;
- (3) la courbe de vaporisation : équilibre $\varphi_{\text{liq}} \rightleftharpoons \varphi_{\text{gaz}}$;

Vous retrouverez les notations (1), (2) et (3) sur le diagramme de la figure 1.

Les valeurs de la pression et de la température d'équilibre ont été obtenues expérimentalement.

Les courbes de sublimation et de vaporisation ont une pente positive pour tous les corps purs. La courbe de fusion a une pente positive pour la plupart des substances sauf pour l'eau et le bismuth où elle est négative.

L'état particulier du corps pur est représenté par un point E sur le diagramme ; à la température T_{eq} et à la pression $P_{\text{eq}} = \pi(T_{\text{eq}})$, il y a coexistence des phases liquide et gazeuse du corps pur.

2.2.2. Point triple t

Au **point triple t** , intersection des trois courbes de changement d'état, les trois phases (solide, liquide et vapeur) coexistent et sont en équilibre thermodynamique :



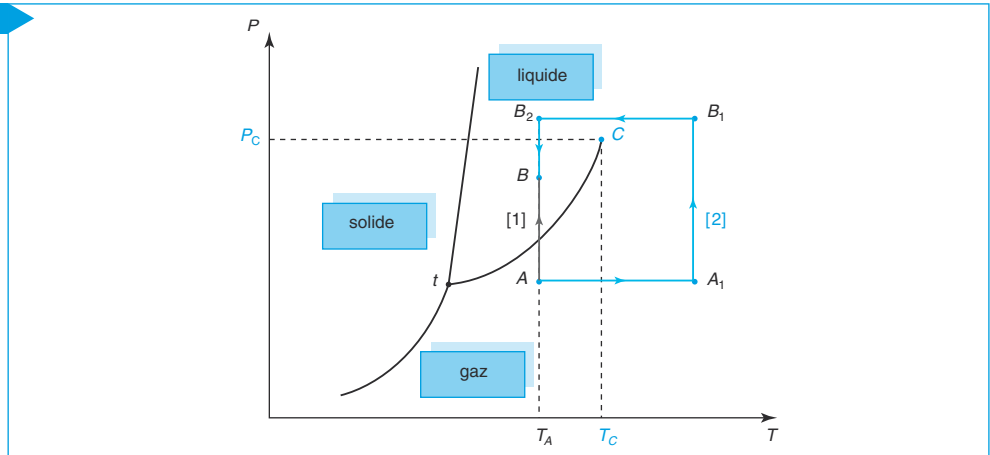
Au point triple, le corps pur est sous trois phases : $\mathcal{V} = 0$. Le système est invariant : il n'y a plus aucune liberté pour déterminer la pression et la température en ce point, elles dépendent uniquement du corps pur considéré.

Les valeurs particulières de P_t et T_t au point triple sont fixes et parfaitement déterminées pour chaque corps pur, elles sont imposées par la nature.

2.2.3. Point critique C : continuité de l'état liquide et de l'état gazeux

Contrairement à la courbe de fusion correspondant à l'équilibre $\varphi_{\text{sol}} \rightleftharpoons \varphi_{\text{liq}}$ qui n'est pas limitée aux hautes pressions, la courbe de vaporisation $\varphi_{\text{liq}} \rightleftharpoons \varphi_{\text{gaz}}$ se termine en un point C appelé **point critique** du corps pur. Ce point est caractérisé par les pressions et températures critiques P_C et T_C .

Fig. 2



La courbe de vaporisation sépare deux domaines du plan (P, T) qui représentent des états du corps pur sous une seule phase liquide ou gaz.

Sur le diagramme, l'évolution $A \rightarrow B$, correspondant au passage du corps pur de l'état liquide A à l'état gazeux B , peut s'effectuer selon deux processus différents :

- (i) l'évolution [1] est une compression isotherme du gaz à la température T_A ; au cours de ce processus de liquéfaction, le système « traverse » la courbe d'équilibre $\varphi_{\text{liq}} \rightleftharpoons \varphi_{\text{gaz}}$: le changement de phase observé s'accompagne d'une discontinuité des propriétés physiques du corps ;
- (ii) il est également possible de passer de A à B par le chemin [2], c'est-à-dire en « contournant » le point critique C . On va de A à A_1 en chauffant le corps pur à pression constante, de A_1 à B_1 en le comprimant de façon isotherme, on le ramène ensuite à la température T_A par un refroidissement isobare de B_1 à B_2 et la compression isotherme B_2B aboutit au corps pur dans l'état B sans que ses propriétés n'aient subi de discontinuité : le changement de phase n'a pas été visualisé alors que le système est constamment resté homogène. Où cesse le gaz, où commence le liquide ?

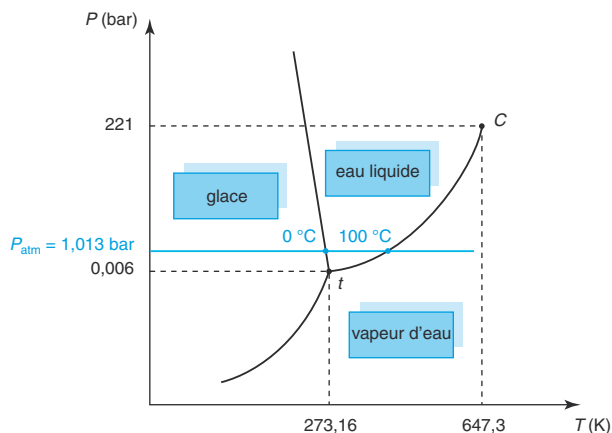
Cette possibilité de passage continu de l'état A à l'état B rend imprécis les termes gaz et liquide puisque leur frontière n'existe pas, vapeur et liquide deviennent indiscernables et représentent un seul et même état : l'**état fluide**.

2.2.4. Cas particulier de l'eau

L'eau est un liquide « anormal ». En particulier, le volume molaire de la glace est supérieur au volume molaire du liquide et la courbe de fusion a une pente négative. Ces deux propriétés sont liées (voir exercices). D'autres corps purs présentent cette anomalie comme le bismuth.

Fig. 3

Diagramme d'état (P, T) de l'eau



À cause des variations très importantes de pression, les échelles du diagramme d'état de l'eau n'ont pas été respectées.

Les coordonnées du point triple et du point critique de l'eau sont :

	Pression	Température
Point triple t	0,006 bar	273,16 K = 0,01 °C
Point critique C	221 bar	647,3 K

Commentaires :

- Le point triple de l'eau sert de référence pour la définition de l'unité de température dans le Système International : le kelvin est la fraction $\frac{1}{273,16}$ de la température du point triple de l'eau.
- Dans les conditions normales de température ($\theta = 0$ °C) et de pression ($P_{\text{atm}} = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$), la température de fusion de l'eau est $\theta_f = 0$ °C et sa température d'ébullition $\theta_{\text{éb}} = 100$ °C.

Pour comparaison, les coordonnées du point triple et du point critique du dioxyde de carbone CO_2 sont :

	Pression	Température
Point triple t	5,17 bar	216 K
Point critique C	73,8 bar	304 K

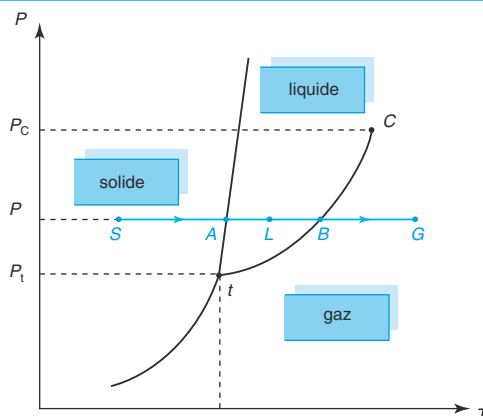
2.3. Analyse thermique : chauffage isobare d'un solide avec $P_t < P < P_C$

Le solide est chauffé régulièrement à la pression constante P (la pression atmosphérique par exemple). Dans le diagramme (P, T), la représentation de l'évolution du corps pur de l'état solide S à l'état gazeux G donne la figure 4.

Remarque

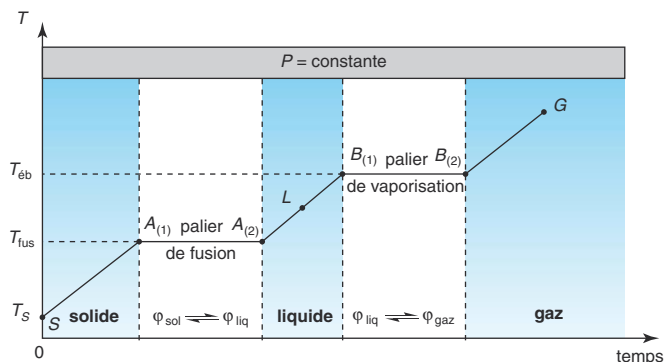
Sous la pression atmosphérique, la glace fond alors que le carboglace (ou glace carbonique) se sublime.

Fig. 4



Remarquons qu'à pression constante, une augmentation de la température favorise la phase la plus agitée, autrement dit la moins ordonnée.
L'évolution de sa température T est mesurée au cours du temps et la **courbe d'analyse thermique** obtenue est représentée figure 5.

Fig. 5



Commentaires :

- À l'instant initial, le solide est à la température T_s . Du point S au point A , il s'échauffe.
- En $A_{(1)}$, il y a apparition de la première goutte de liquide.
- Le long du palier $A_{(1)}A_{(2)}$, le solide et le liquide sont en équilibre. Pendant toute la durée de la fusion du solide, la température reste constante et égale à la **température de fusion** T_{fus} . Toute la quantité de chaleur apportée au corps pur est utilisée pour le changement d'état solide-liquide et non plus pour élever la température.
- En $A_{(2)}$, il y a disparition du dernier grain de solide.
- De $A_{(2)}$ à $B_{(1)}$, le liquide s'échauffe.
- En $B_{(1)}$, il y a apparition de la première bulle de gaz.
- Sur le palier $B_{(1)}B_{(2)}$, le liquide et le gaz sont en équilibre. Pendant toute la durée de la vaporisation du liquide, la température reste constante et égale à la **température d'ébullition** $T_{éb}$. En $B_{(2)}$, il y a disparition de la dernière goutte de liquide.
- À partir de $B_{(2)}$, le gaz s'échauffe jusqu'à l'état G .

3 Équilibre liquide-vapeur d'un corps pur

Le passage de l'état liquide à l'état vapeur d'un corps pur peut être obtenu principalement de deux façons :

- (i) par compression ou détente isotherme d'un fluide ;
- (ii) par vaporisation dans le vide ou dans une atmosphère gazeuse.

Il y a **saturation** si la phase liquide et la phase vapeur coexistent. La vapeur est dite **saturante** quand elle est en équilibre avec le liquide, elle est au contraire **sèche** lorsque le système comporte la seule phase vapeur. *La vapeur sèche se comporte en première approximation comme un gaz parfait.*

Remarque

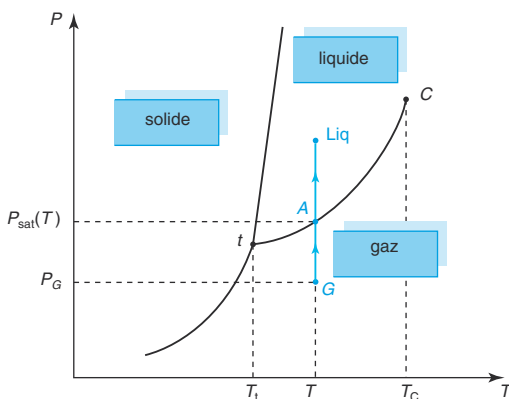
Confondre le comportement de la vapeur sèche avec celui du gaz parfait n'est rigoureux que loin du point critique.

3.1. Réalisation de l'équilibre liquide-vapeur par compression isotherme

3.1.1. Diagramme (P, T)

Un gaz dont la température est maintenue constante et égale à T est comprimé lentement. Dans le diagramme (P, T) , la représentation de l'évolution du corps pur de l'état gazeux G à l'état liquide Liq est représenté par la figure 6.

Fig. 6

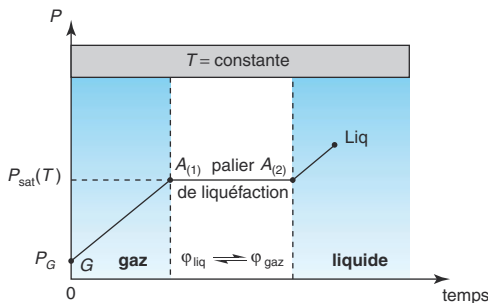


© Nathan, classe prépa

Remarquons qu'à température constante, une augmentation de la pression favorise la phase la plus condensée.

Le suivi de la pression P au cours du temps donne la figure 7.

Fig. 7



Commentaires :

- À partir de l'instant initial, le gaz est comprimé de façon isotherme à la température T . De G à $A_{(1)}$, la vapeur est sèche.
- En $A_{(1)}$, il y a apparition de la première goutte de liquide.
- Le long du palier de liquéfaction $A_{(1)}A_{(2)}$, le gaz et le liquide sont en équilibre : il y a saturation. Pendant toute la durée de la liquéfaction du gaz, la pression reste constante et égale à la **pression de vapeur saturante** $P_{\text{sat}}(T)$ qui est une fonction de la température T .
- En $A_{(2)}$, il y a disparition de la dernière bulle de vapeur.
- De $A_{(2)}$ à Liq , le corps pur est entièrement en phase liquide.

• Limite du diagramme (P, T)

Tout au long du palier de liquéfaction, la répartition du corps pur entre les deux phases gaz et liquide à l'équilibre varie. Ainsi, le point A de la courbe d'équilibre gaz-liquide correspond à une infinité d'états d'équilibre non représentés sur le diagramme.

Le diagramme de Clapeyron va permettre de préciser cette répartition.

3.1.2. Représentation d'une isotherme en diagramme de Clapeyron massique (P, v)

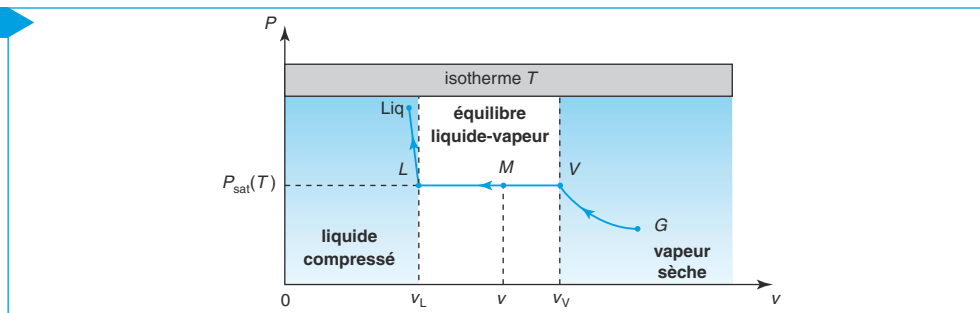
Le diagramme de Clapeyron massique permet de visualiser l'évolution de la pression P du fluide en fonction de son volume massique v pour une température T donnée.

Si V est le volume occupé par une masse m du corps pur dans un état quelconque, le volume massique de ce corps est défini par la relation :

$$v = \frac{V}{m}.$$

La compression isotherme à la température T du gaz dans un large domaine de pression a l'allure de la figure 8.

Fig. 8



Le comportement du fluide a été suivi en partant des grandes valeurs de v correspondant à l'état de vapeur sèche (ou non saturante) dans lequel le comportement du gaz est celui d'un gaz parfait.

Commentaires :

- Lorsque $P < P_{\text{sat}}$, la vapeur est sèche.
- Au point V , la première goutte de liquide apparaît : le gaz commence à se liquéfier.
- La poursuite de la compression permet à une partie de plus en plus importante du gaz de passer à l'état liquide. Pour une température d'évolution T et tant que le liquide et la vapeur sont en équilibre, cette liquéfaction s'effectue à la pression constante $P_{\text{sat}}(T)$ appelée **pression de vapeur saturante** : l'isotherme $P(v)$ présente un **palier de changement d'état** ou, plus précisément, un **palier de liquéfaction** LV .

Remarque

Rappelons qu'une transformation réversible impose l'équilibre du système avec le milieu extérieur.

Le phénomène de liquéfaction est **réversible**, si l'on inverse la cause extérieure qui lui a donné naissance, c'est-à-dire si l'on augmente le volume offert au corps pur, on observe l'évaporation du liquide. Liquéfaction et vaporisation sont des successions d'états d'équilibres : l'équilibre est interne car les deux phases coexistent, mais il s'accompagne aussi d'un équilibre avec le milieu extérieur.

- À partir du point L où la dernière bulle de vapeur disparaît, le fluide est entièrement sous forme liquide et l'augmentation de la pression P peut se poursuivre au-delà de la pression de vapeur saturante. La phase liquide condensée étant peu sensible aux variations de pression, son volume massique varie peu.

3.1.3. Détermination du titre massique en vapeur : théorème des moments

Considérons un mélange liquide-vapeur à la température T . Il est représenté en coordonnées de Clapeyron (P, v) par le point M de la figure précédente. Les notations utilisées sont :

$$\begin{cases} m_V : \text{masse de vapeur dans le mélange} \\ m_L : \text{masse de liquide dans le mélange} \\ m = m_V + m_L : \text{masse totale de corps pur} \end{cases}$$

$$\begin{cases} V : \text{volume total occupé par les deux états du corps pur} \\ v_V : \text{volume massique de vapeur} \\ v_L : \text{volume massique de liquide} \end{cases}$$

Le titre massique x_V de vapeur est défini par la relation : $x_V = \frac{m_V}{m}$

Le titre massique x_L de liquide est défini par : $x_L = 1 - x_V = \frac{m_L}{m}$

Le volume total du mélange est :

$$V = m_V \cdot v_V + m_L \cdot v_L.$$

En divisant cette équation par m , il vient :

$$v = x_V \cdot v_V + x_L \cdot v_L = x_V \cdot v_V + (1 - x_V) \cdot v_L$$

d'où le titre massique en vapeur :

$$x_V = \frac{v - v_L}{v_V - v_L}$$

et le titre massique en liquide :

$$x_L = 1 - x_V = \frac{v_V - v}{v_V - v_L}$$

Sur le diagramme (P, v) , les différences de volumes massiques $v - v_L$, $v_V - v$ et $v_V - v_L$ sont proportionnelles aux longueurs respectives des segments LM , MV et LV . En conséquence, la position du point M sur le palier de liquéfaction permet de déterminer les titres massiques des phases vapeur et liquide du fluide par les relations suivantes qui constituent le **théorème des moments** :

$$x_V = \frac{v - v_L}{v_V - v_L} = \frac{LM}{LV} \quad \text{et} \quad x_L = 1 - x_V = \frac{v_V - v}{v_V - v_L} = \frac{MV}{LV}$$

Remarque

Le théorème des moments s'écrit aussi en utilisant les grandeurs molaires. Le raisonnement est identique, il suffit de remplacer les grandeurs massiques par les grandeurs molaires pour accéder aux titres molaires en vapeur et en liquide.

Chaque point du diagramme de Clapeyron caractérise un état du fluide. La température T_C du **point critique** C va jouer un rôle essentiel.

Diagramme P-v illustrant le cycle de Rankine et les courbes de saturation. L'axe vertical est la pression P et l'axe horizontal est le volume v . La courbe de saturation est une courbe en cloche qui sépare le domaine liquide du domaine vapeur. La courbe d'ébullition (à gauche) et la courbe de rosée (à droite) sont des branches de la courbe de saturation. Le palier de saturation est la partie horizontale de la courbe de saturation. Les points L, C, V et P sont marqués sur la courbe de saturation. Les courbes isothermes sont représentées par des courbes hyperboliques. Les courbes isothermes $T > T_C$ et $T < T_C$ sont situées au-dessus et en dessous de la courbe de saturation, respectivement. La courbe isotherme $T = T_C$ est la courbe de saturation elle-même. L'augmentation de la température des isothermes est indiquée par une flèche vers le haut.

Les isothermes de températures $T > T_C$ ne présentent plus de palier, il n'est plus possible d'obtenir le changement d'état. C'est le domaine du fluide homogène, il y a continuité de l'état liquide et de l'état gazeux.

© Nathan, classe prépa

3.2. Réalisation de l'équilibre liquide-vapeur par vaporisation

3.2.1. Vaporisation dans le vide

Lorsqu'un liquide est introduit dans une enceinte maintenue à température constante et dans laquelle on a réalisé le vide, deux situations peuvent être observées :

- (i) si le liquide est en quantité suffisante, une partie du liquide se vaporise quasi instantanément de façon à ce que la pression de vapeur devienne la pression de vapeur saturante $P_{\text{sat}}(T)$ à la température de l'expérience T . Les phases liquides et vapeur coexistent ;
- (ii) s'il n'y a pas assez de liquide pour cela, tout le liquide se vaporise et il n'y a plus que de la vapeur sèche ; la pression P du gaz est inférieure à la pression de vapeur saturante $P_{\text{sat}}(T)$ à la température de l'expérience T .

Retenons :

$$P_{\text{gaz}} < P_{\text{sat}}(T) \begin{cases} \text{gaz seul} \\ \text{vapeur sèche} \end{cases} \quad P_{\text{gaz}} = P_{\text{sat}}(T) \begin{cases} \text{équilibre liquide-vapeur} \\ \text{vapeur saturante} \end{cases}$$

3.2.2. Vaporisation dans un gaz

La vaporisation du liquide dans une atmosphère gazeuse est lente au lieu de se faire subitement et cesse lorsque la *pression partielle* de la vapeur est égale à la pression de vapeur saturante à la température de l'expérience.

Il faut calculer la pression partielle de la vapeur dans le mélange à la température T en considérant qu'elle est sèche et se comporte comme un gaz parfait :

- (i) si la valeur obtenue est inférieure à la pression de vapeur saturante $P_{\text{sat}}(T)$ à la température T de l'expérience, la vapeur est effectivement sèche et la pression calculée est la pression partielle réelle ;
- (ii) si la valeur obtenue est supérieure à $P_{\text{sat}}(T)$, la vapeur est saturante et la pression réelle est $P_{\text{sat}}(T)$.

© Nathan, classe prépa

4 Surface d'état

Les diagrammes plans (P, T) et (P, v) ne donnent qu'une représentation partielle de la fonction $P(v, T)$, l'une des variables étant maintenue constante :

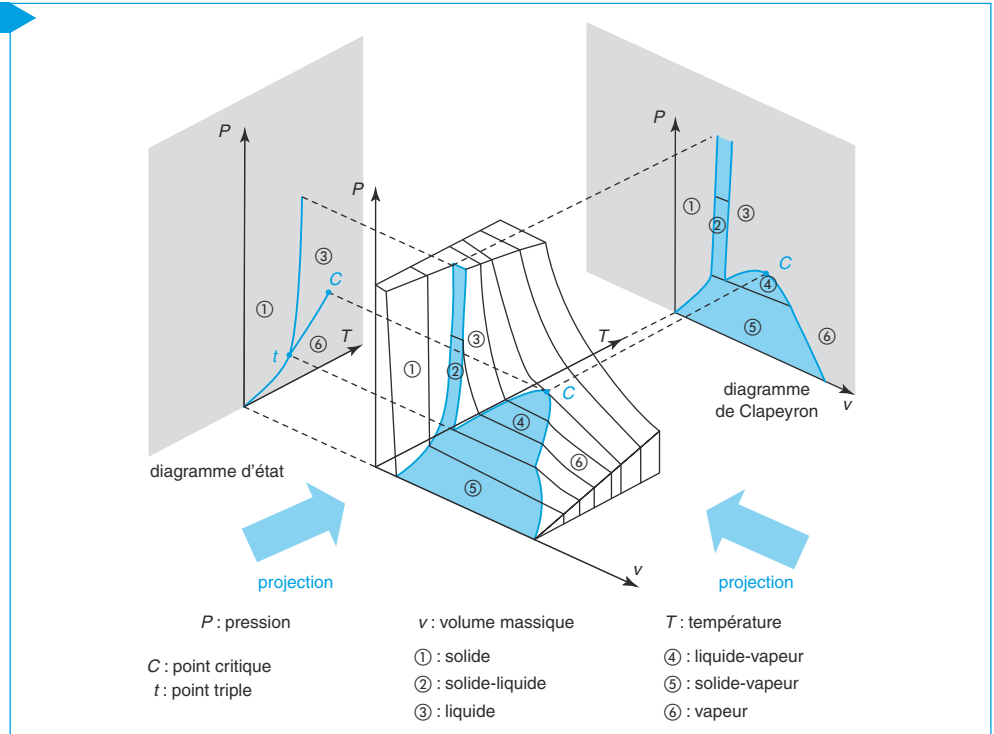
- (i) le diagramme d'état (P, T) est établi à volume massique v constant ;
- (ii) le diagramme de Clapeyron (P, v) est établi pour une température T donnée. Sur le même diagramme, les isothermes obtenues correspondant à diverses températures constituent le réseau d'isothermes d'Andrews.

La représentation complète de l'équation d'état $f(P, v, T) = 0$ doit être donnée dans un espace à trois dimensions : les axes de coordonnées sont la pression P , le volume massique v et la température T . Les trois variables étant reliées par l'équation d'état, la géométrie obtenue dans l'espace est à deux degrés de liberté et définit une surface caractéristique du corps pur : la **surface d'état**.

La projection de la surface d'état sur le plan (P, T) donne le diagramme d'état du corps pur avec ses trois courbes de saturation concourant au point triple, projection de la ligne triple dans le plan (P, T) . La courbe de vaporisation se termine au point critique C .

La projection sur le plan (P, v) des intersections de cette surface par les plans $T = \text{cte}$ forme le réseau d'isothermes d'Andrews du diagramme de Clapeyron. La surface d'état et ses projections sont représentées dans la figure 10.

Fig. 10



© Nathan, classe prépa

5 Application des deux principes au changement d'état du corps pur

Considérons l'équilibre de changement d'état :



Les indices 1 et 2 se rapportent respectivement aux phases φ_1 et φ_2 disjointes en équilibre.

5.1. Fonctions d'état d'un corps pur sous deux phases

À la température T de l'équilibre et à une pression égale à la pression d'équilibre $P_{\text{sat}}(T)$, les fonctions d'états définies pour une unité de masse de corps pur dans la phase φ_1 et pour une unité de masse de corps pur dans la phase φ_2 sont respectivement :

$$\begin{cases} u_1, u_2 : \text{énergie interne massique (en J} \cdot \text{kg}^{-1}) \\ h_1, h_2 : \text{enthalpie massique (en J} \cdot \text{kg}^{-1}) \\ s_1, s_2 : \text{entropie massique (en J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}) \end{cases}$$

Les fonctions d'état énergie interne U , enthalpie H et entropie S du système diphasé sont des grandeurs extensives, en conséquence additives. Si m_1 et m_2 sont les masses respectives du corps pur en phases φ_1 et φ_2 , l'enthalpie H du corps pur de masse m est :

$$H = m_1 h_1 + m_2 h_2.$$

En divisant cette expression par m , on obtient l'enthalpie massique h du corps pur diphasé en fonction des titres massiques x_1 et x_2 du corps pur dans les phases respectives φ_1 et φ_2 .

$$\frac{H}{m} = h = x_1 h_1 + x_2 h_2 \quad \text{avec} \quad \begin{cases} x_1 = \frac{m_1}{m} \\ x_2 = \frac{m_2}{m} \end{cases}$$

En considérant que $m = m_1 + m_2$, l'enthalpie massique h du corps pur s'exprime en fonction du titre massique x_1 par :

$$h = x_1 h_1 + (1 - x_1) h_2.$$

Une même méthode permet d'accéder aux énergie interne et entropie massique du corps pur diphasé en fonction de x_1 :

$$u = x_1 u_1 + (1 - x_1) u_2$$

$$s = x_1 s_1 + (1 - x_1) s_2$$

Le titre massique x_1 se déduit de chacune de ces expressions et s'exprime en fonction des volumes massiques, mais aussi en fonction des enthalpies, énergies internes et entropies massiques par des formules analogues :

$$x_1 = \frac{h - h_2}{h_1 - h_2} = \frac{u - u_2}{u_1 - u_2} = \frac{s - s_2}{s_1 - s_2} = \frac{v - v_2}{v_1 - v_2}$$

Remarque

$x_1 = \frac{v - v_2}{v_1 - v_2}$ est l'écriture du théorème des moments.

5.2. Enthalpie de changement d'état

Lorsqu'un corps change de phase, il absorbe ou produit de la chaleur. L'enthalpie massique de changement d'état est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à une unité de masse du corps (un kilogramme) pour effectuer la transition de phase.

On appelle enthalpie massique de changement de phase $h_{1 \rightarrow 2}$ à la température T , la différence des enthalpies massiques du corps pur dans la phase φ_2 et dans la phase φ_1 , à la **même** température T et à la pression d'équilibre des deux phases $P_{\text{eq}} = \pi(T)$.

Soit, pour un kilogramme de corps pur :

$$h_{1 \rightarrow 2}(T) = h_2(T) - h_1(T)$$

Elle représente la quantité de chaleur $Q^{\text{rév}}$ nécessaire pour faire passer un kilogramme de corps pur de façon réversible et isotherme à la température T de la phase φ_1 à la phase φ_2 . Ce transfert thermique est aussi isobare car, à l'équilibre du corps pur sous deux phases, la pression $P_{\text{eq}} = \pi(T)$ est imposée par la température T .

L'enthalpie de changement d'état est également appelée **chaleur latente de changement d'état** à la température T et notée $\ell_{1 \rightarrow 2}(T)$. Elle est latente car cachée dans le corps pur avant d'être libérée lors de la transition de phase pour le réarrangement microscopique.

Le transfert thermique $Q^{\text{rév}}$ reçu par une unité de masse du corps pur pour passer de l'état φ_1 à l'état φ_2 s'effectue de façon réversible, isotherme à la température T et isobare, $Q^{\text{rév}}$ est en conséquence égal à la variation d'enthalpie :

$$h_{1 \rightarrow 2}(T) = Q^{\text{rév}}$$

Remarque

Les enthalpies molaires de changement d'état sont appelées **chaleurs molaires de changement d'état** et notées $l_{m, 1 \rightarrow 2}(T)$, elles s'expriment en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Remarque

La chaleur latente de changement d'état s'exprime en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$. On peut définir également une chaleur latente molaire qui s'exprime en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

5.3. Entropie de changement d'état

L'entropie massique de changement d'état $s_{1 \rightarrow 2}$, à la température T est la différence des entropies massiques du corps pur dans la phase ϕ_2 et dans la phase ϕ_1 , à la **même** température T et à la pression d'équilibre des deux phases $P_{\text{eq}} = \pi(T)$.

Ainsi, pour un kilogramme de corps pur :

$$s_{1 \rightarrow 2}(T) = s_2(T) - s_1(T)$$

5.4. Relation entre entropie et enthalpie de changement d'état

Appliquons le second principe à la transition de phase $\phi_1 \rightarrow \phi_2$ d'un kilogramme de corps pur réalisé de façon réversible et isotherme à la température T :

$$s_{1 \rightarrow 2}(T) = s_2(T) - s_1(T) = \int_1^2 \frac{\delta Q^{\text{rév}}}{T}.$$

La température étant constante, il vient :

$$s_{1 \rightarrow 2}(T) = s_2(T) - s_1(T) = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q^{\text{rév}} = \frac{Q^{\text{rév}}}{T}.$$

Or $h_{1 \rightarrow 2}(T) = Q^{\text{rév}}$, l'entropie et l'enthalpie de changement de phase sont liées par la relation :

$$s_{1 \rightarrow 2}(T) = \frac{h_{1 \rightarrow 2}(T)}{T}$$

• Signes des chaleurs latentes

Si le transfert thermique est fourni au système ($Q^{\text{rév}} > 0$), celui-ci passe dans une phase moins ordonnée, c'est-à-dire plus agitée, autrement dit d'une phase d'entropie faible à une phase d'entropie supérieure :

$$s_{1 \rightarrow 2}(T) = \frac{Q^{\text{rév}}}{T} > 0.$$

On en déduit le signe des chaleurs latentes :

– chaleur latente de **fusion** :

$$\ell_{\text{fus}}(T) = \ell_{s \rightarrow l}(T) = T s_{s \rightarrow l}(T) = T[s_l(T) - s_s(T)] > 0$$

– chaleur latente de **sublimation** :

$$\ell_{\text{sub}}(T) = \ell_{s \rightarrow g}(T) = T s_{s \rightarrow g}(T) = T[s_g(T) - s_s(T)] > 0$$

– chaleur latente de **vaporisation** :

$$\ell_{\text{vap}}(T) = \ell_{l \rightarrow g}(T) = T s_{l \rightarrow g}(T) = T[s_g(T) - s_l(T)] > 0.$$

Les enthalpies de ces changements d'état étant positives, la transformation est dite **endothermique**. Il faut chauffer le corps pur pour réaliser ces changements d'état.

Les transformations inverses sont obtenues à partir des expressions précédentes en changeant le signe :

– chaleur latente de **solidification** :

$$\ell_{\text{sol}}(T) = \ell_{l \rightarrow s}(T) = -\ell_{s \rightarrow l}(T) = T s_{l \rightarrow s}(T) = T[s_s(T) - s_l(T)] < 0$$

– chaleur latente de **liquéfaction** :

$$\ell_{\text{liq}}(T) = \ell_{g \rightarrow l}(T) = -\ell_{l \rightarrow g}(T) = T s_{g \rightarrow l}(T) = T[s_l(T) - s_g(T)] < 0.$$

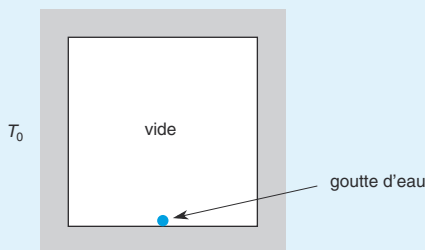
Les enthalpies de ces changements d'état sont négatives, la transformation est dite **exothermique** et le système cède de la chaleur au milieu extérieur.

La transition de phase liquide-vapeur est obtenue essentiellement de deux façons :

- (i) par vaporisation du fluide dans le vide ou dans une atmosphère gazeuse ;
- (ii) par sa compression ou détente isotherme.

1 – Vaporisation de l'eau dans le vide

Une enceinte initialement vide de volume $V = 1,0 \text{ L}$ est thermostatée à la température $T_0 = 373 \text{ K}$ (100°C). On y introduit une masse $m_{\text{eau}} = 1,0 \text{ g}$ d'eau liquide prise à la température T_0 et à la pression $P_0 = 1 \text{ bar}$.



La pression de vapeur saturante de l'eau à cette température est :

$$P_{\text{sat}}(373 \text{ K}) = 1 \text{ bar}.$$

La vapeur d'eau est assimilée à un gaz parfait.

- 1 Déterminer la composition finale du système.
- 2 Calculer le degré d'irréversibilité de cette transformation défini comme le rapport de l'entropie créée au cours de l'évolution par la variation d'entropie de l'eau :

$$\xi_{\text{irr}} = \frac{S_{\text{créée}}}{\Delta S}.$$

- 3 Répondre aux mêmes questions en introduisant maintenant une masse $m_{\text{eau}} = 0,5 \text{ g}$ d'eau liquide à la même température.

Données :

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{Masse molaire de l'eau : } M_{\text{eau}} = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{Masse volumique de l'eau : } \rho_{\text{eau}} = 1\,000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$\text{Enthalpie massique de vaporisation de l'eau à } 100^\circ\text{C : } \Delta_{\text{vap}} H = 2\,250 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}.$$

résolution méthodique

Il s'agit d'une **vaporisation dans le vide**. La situation à l'instant initial $t = 0$ n'est pas une situation d'équilibre car, dans le récipient, la pression des molécules d'eau est nulle (il n'y a pas encore de molécules dans la phase gazeuse) et, à 100°C , la pression d'équilibre liquide-vapeur est la pression de vapeur saturante de 1 bar .

En conséquence, les molécules d'eau vont passer de la phase liquide en phase vapeur pour augmenter la pression à l'intérieur de l'enceinte.

Deux situations peuvent se présenter :

(i) pour une faible quantité de liquide, la vaporisation est instantanée et toutes les molécules passent en phase gazeuse sans jamais atteindre la pression de vapeur saturante. L'état d'équilibre final correspond à une pression inférieure à la pression de vapeur saturante :

$$P_{\text{éq}} < P_{\text{sat}}(373 \text{ K}).$$

La vapeur est seule présente dans l'enceinte, elle est dite **sèche** et se comporte comme un gaz parfait :

$$P_{\text{éq}} V = n_{\text{eau}} R T_0 = \frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}} R T_0.$$

Ce cas de figure intervient lorsque :

$$m_{\text{eau}} < \frac{VP_{\text{sat}}(373 \text{ K})}{RT_0} M_{\text{eau}}.$$

(ii) pour une quantité suffisante de liquide, autrement dit si :

$$m_{\text{eau}} > \frac{VP_{\text{sat}}(373 \text{ K})}{RT_0} M_{\text{eau}}.$$

La pression de vapeur saturante est atteinte avant que tout le liquide ne soit évaporé. Le liquide est à l'équilibre avec la vapeur à la pression $P_{\text{sat}}(373 \text{ K})$ et **l'évaporation s'arrête**. La vapeur et le liquide sont dits **saturants**. Le nombre de moles d'eau en phase gazeuse culmine à :

$$n_{\text{gaz}} = \frac{VP_{\text{sat}}(373 \text{ K})}{RT_0}.$$

La quantité de matière d'eau liquide est :

$$n_{\text{liq}} = n_{\text{eau}} - n_{\text{gaz}} = n_{\text{eau}} - \frac{VP_{\text{sat}}(373 \text{ K})}{RT_0}.$$

La masse d'eau restant sous forme liquide est :

$$m_{\text{liq}} = m_{\text{eau}} - \frac{VP_{\text{sat}}(373 \text{ K})}{RT_0} M_{\text{eau}}.$$



Pour voir dans quelle situation nous nous trouvons, calculons la pression qui régnerait dans le récipient en faisant l'hypothèse que toute la masse m_{eau} de l'eau est passée en phase vapeur, celle-ci se comportant comme un gaz parfait :

– si la pression obtenue est inférieure à la pression de vapeur saturante à cette température, cela signifie que toute l'eau passe effectivement instantanément en phase vapeur et que notre hypothèse est la bonne ;

– si la pression obtenue est supérieure à la pression de vapeur saturante à cette température, cela signifie que l'hypothèse de vaporisation totale est incohérente : à l'équilibre final, il y a coexistence des phases liquide et gaz de l'eau.

En supposant la vaporisation totale à la température $T_0 = 373 \text{ K}$, la pression $P_{\text{éq}}$ qui règne à l'intérieur de l'enceinte est :

$$P_{\text{éq}} = \frac{m_{\text{eau}} R T_0}{M_{\text{eau}} V}.$$

L'application numérique donne (avec $V = 10^{-3} \text{ m}^3$) : $P_{\text{éq}} = 1,7 \text{ bar}$.

Cette pression est supérieure à la pression de vapeur saturante, l'hypothèse de vaporisation totale est incorrecte, il faut conclure à l'existence d'un équilibre liquide-vapeur dans le récipient. La pression d'équilibre final est la pression de vapeur saturante de l'eau à la température de l'expérience : $P_{\text{sat}}(373 \text{ K})$.

La pression dans l'enceinte augmente au cours de la vaporisation de l'eau et se bloque à $P_{\text{sat}}(373 \text{ K})$. La quantité de matière de gaz présent dans le récipient est alors :

$$n_{\text{gaz}} = \frac{VP_{\text{sat}}(373 \text{ K})}{RT_0} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

Ce qui correspond à une masse de gaz :

$$m_{\text{gaz}} = n_{\text{gaz}} M_{\text{eau}} = 0,58 \text{ g.}$$

La masse d'eau liquide restant est :

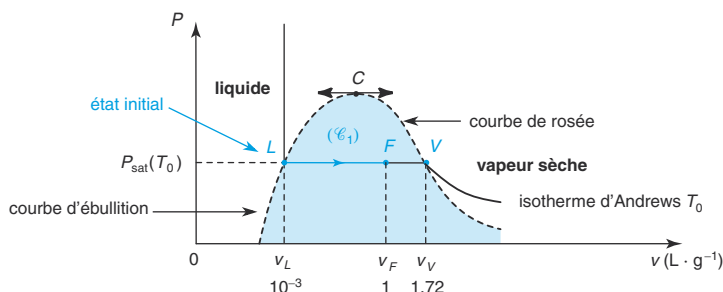
$$m_{\text{liq}} = m_{\text{eau}} - m_{\text{gaz}} = 0,42 \text{ g.}$$

Une autre méthode consiste à utiliser un diagramme de Clapeyron massique en plaçant sur l'isotherme d'Andrews de température T_0 (inférieure à la température critique T_C) les points L , V et F correspondant aux états suivants du mélange :

- L est le point de l'isotherme sur la courbe d'ébullition, le fluide est entièrement sous forme liquide ;
- V est le point de l'isotherme sur la courbe de rosée, le fluide est entièrement sous forme vapeur ;
- F est le point correspondant à l'état final du système liquide-vapeur ;

Si F est sur le palier de saturation, l'état d'équilibre final correspond à une coexistence liquide-vapeur ; si F est dans le domaine de la vapeur sèche, cela veut dire que la vaporisation a été totale.

Tracé du diagramme de Clapeyron massique :



L'état d'équilibre final F du fluide {liquide + gaz} est un point sur l'isotherme T_0 . Plaçons d'abord L et V .

- Si le fluide est entièrement sous sa forme liquide, la donnée de sa masse volumique suffit pour accéder au volume massique :

$$v_L = \frac{1}{\rho_{\text{eau}}} = 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}.$$

- Si le fluide est entièrement sous sa forme gazeuse, l'équation d'état donne pour 1 g de gaz :

$$P_{\text{sat}}(373 \text{ K})v_V = \frac{1}{M_{\text{eau}}}RT_0 \text{ soit : } v_V = \frac{RT_0}{M_{\text{eau}}P_{\text{sat}}(373 \text{ K})} = 1,72 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} = 1,72 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}.$$

Remarquons que $v_L \ll v_V$.

- À l'équilibre final, le mélange liquide-gaz comprenant une partie vapeur occupe tout le récipient de volume $V = 1,0 \text{ L}$ et, par conservation de la masse, sa masse totale reste $m_{\text{eau}} = 1,0 \text{ g}$. Son volume massique est le rapport du volume total du récipient par la masse d'eau :

$$v_F = \frac{V}{m_{\text{eau}}} = 1 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}.$$

Puisque le volume massique v_F est compris entre v_L et v_G , l'état final du système est un équilibre liquide-gaz.

C'est le théorème des moments qui permet d'accéder au titre massique en vapeur.

Le théorème des moments permet d'obtenir le titre massique en vapeur et le titre massique en liquide :

$$x_V = \frac{v_F - v_L}{v_V - v_L} = \frac{LF}{LV} \quad \text{et} \quad x_L = 1 - x_V = \frac{v_V - v_F}{v_V - v_L} = \frac{FV}{LV}.$$

Ainsi :

$$x_V = \frac{1 - 10^{-3}}{1,72 - 10^{-3}} \approx \frac{1}{1,72} \quad \text{et} \quad x_L = \frac{1,72 - 1}{1,72 - 10^{-3}} \approx \frac{0,72}{1,72}.$$

Conclusion :

- titre massique x_V de vapeur : $x_V = \frac{m_{\text{gaz}}}{m_{\text{eau}}} = 0,58$

- titre massique x_L de liquide : $x_L = 1 - x_V = \frac{m_{\text{liq}}}{m_{\text{eau}}} = 0,42$

Ces résultats obtenus sont cohérents avec ceux que nous avons obtenus par la première méthode.

2

L'état initial du système est représenté par le point L du diagramme de Clapeyron massique. En effet, à la première bulle de vapeur apparue, la pression est la pression de vapeur saturante à la température imposée par le thermostat. Rappelons que la vaporisation est instantanée. Les énergie interne, enthalpie et entropie étant des fonctions d'état, choisissons, pour aller de l'état initial L à l'état final F , un chemin réversible (matérialisable dans le diagramme de Clapeyron) sur lequel nous disposons des informations nécessaires à la résolution du problème. Le trajet hypothétique adopté est noté $(\mathcal{C}_1)$ sur l'isotherme d'Andrews.

Le trajet réel irréversible pour aller de l'état initial L à l'état final F ne peut pas être inscrit sur le diagramme de Clapeyron. Seuls les points L et F sont identifiables. Les variations des fonctions d'état ne dépendant que de L et de F , préférons-lui un chemin réversible admettant même état d'équilibre initial et même état d'équilibre final.

Le trajet $L \rightarrow F$ correspond à la vaporisation d'une masse $x_V m_{\text{eau}}$ de corps, le changement de phase a lieu sur le palier de saturation de manière réversible, à pression et température constante :

$$dS = \frac{\delta Q_P}{T_0} = \frac{dH}{T_0}.$$

Ainsi :

$$\Delta S_L^F = x_V m_{\text{eau}} \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_0}$$

A.N. :

$$\Delta S_L^F = 0,35 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

La transformation naturelle qui permet de passer de L à F est irréversible, le thermostat fournissant la quantité de chaleur $Q^{\text{éch}}$ au fluide. Rappelons la définition analytique du second principe :

$$\Delta S = S^{\text{éch}} + S^{\text{créée}} = \frac{Q^{\text{éch}}}{T_0} + S^{\text{créée}}.$$

L'entropie créée au cours de cette transformation est obtenue par la différence :

$$S^{\text{créée}} = \Delta S_L^F - \frac{Q_{L \rightarrow F}^{\text{éch}}}{T_0}.$$

Pour accéder à la chaleur échangée, écrivons le premier principe de la thermodynamique appliqué au système {liquide + gaz} :

$$\Delta U = Q^{\text{éch}} + \underbrace{W_P}_{=0}.$$

La détente ayant lieu dans le vide, le système ne reçoit pas de travail des forces de pression du milieu extérieur. La chaleur échangée s'identifie donc à la variation d'énergie interne du système :

$$Q_{L \rightarrow F}^{\text{éch}} = \Delta U_L^F.$$

La première identité thermodynamique appliquée séparément aux phases homogènes liquide et gaz donne, en prenant en compte le caractère extensif de S et U :

$$\begin{aligned} dU &= \underbrace{dU_{\text{liq}}}_{\text{liq}} + \underbrace{dU_{\text{gaz}}}_{\text{gaz}} = \underbrace{T_0 dS_{\text{liq}}}_{\text{liq}} + \underbrace{T_0 dS_{\text{gaz}} - P_{\text{sat}}(T_0) dV_{\text{gaz}}}_{\text{gaz}} \\ &= T_0 \underbrace{(dS_{\text{liq}} + dS_{\text{gaz}})}_{dS} - P_{\text{sat}}(T_0) dV_{\text{gaz}} \end{aligned}$$

Soit :

$$dU = T_0 dS - P_{\text{sat}}(T_0) dV_{\text{gaz}}.$$

En intégrant cette relation de l'état initial I ($V_{\text{gaz}} = 0$) à l'état final F ($V_{\text{gaz}} = V_F = m_{\text{eau}} v_F = V$), il vient :

$$Q_{L \rightarrow F}^{\text{éch}} = \Delta U_L^F = T_0 \Delta S_L^F - P_{\text{sat}}(T_0) V_F = T_0 \Delta S_L^F - P_{\text{sat}}(T_0) V$$

Relation que l'on peut écrire :

$$Q_{L \rightarrow F}^{\text{éch}} = \Delta U_L^F = T_0 \Delta S_L^F - P_{\text{sat}}(T_0) m_{\text{eau}} v_F.$$

En divisant par T_0 :

$$\Delta S_L^F = \underbrace{\frac{Q_{L \rightarrow F}^{\text{éch}}}{T_0}}_{S^{\text{éch}}} + \underbrace{\frac{P_{\text{sat}}(T_0) m_{\text{eau}} v_F}{T_0}}_{S^{\text{créée}}}.$$

Ainsi :

$$S^{\text{créée}} = \frac{P_{\text{sat}}(T_0) m_{\text{eau}} v_F}{T_0} = \frac{P_{\text{sat}}(T_0) V}{T_0}$$

A.N. : $S^{\text{créée}} = 0,27 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Le degré d'irréversibilité de cette transformation est : $\xi_{\text{irr}} = \frac{S^{\text{créée}}}{\Delta S_L^F} = 7,7 \%$.



3 Reprenons les mêmes méthodes pour une masse $m_{\text{eau}} = 0,5 \text{ g}$ d'eau à la même température.

En supposant la vaporisation totale à la température $T_0 = 373 \text{ K}$, la pression P_{eq} qui règne à l'intérieur de l'enceinte est :

$$P_{\text{eq}} = \frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}} \frac{RT_0}{V}.$$

A.N. : $P_{\text{eq}} = 0,85 \text{ bar}$.

La pression au sein de l'enceinte augmente mais reste inférieure à la pression de vapeur saturante. Le système « court après » la pression de vapeur saturante sans jamais l'atteindre : la vaporisation est totale.

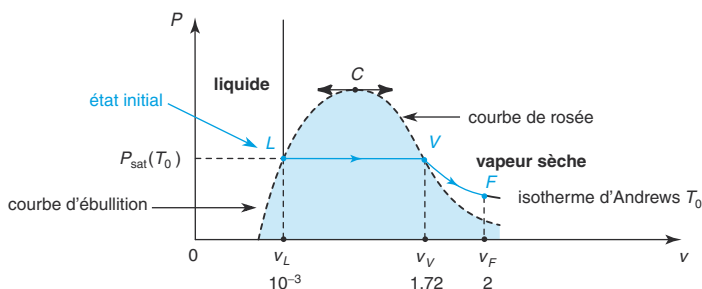
Dans le diagramme de Clapeyron massique : les valeurs v_L et v_G sont inchangées :

$$v_L = \frac{1}{\rho_{\text{eau}}} = 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \quad v_V = \frac{RT_0}{M_{\text{eau}} P_{\text{sat}}(373 \text{ K})} = 1,72 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}.$$

Le calcul du volume massique pour l'état final donne :

$$v_F = \frac{V}{m_{\text{eau}}} = 2 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}.$$

Le point F correspondant à l'état d'équilibre final du système est dans le domaine de la vapeur sèche sur l'isotherme d'Andrews de température T_0 :



Pour calculer la variation d'entropie du système, choisissons le chemin réversible sur l'isotherme d'Andrews T_0 :

$$L \rightarrow V \rightarrow F.$$

Le trajet $L \rightarrow V$ correspond à la vaporisation d'une masse m_{eau} de corps. Ce changement de phase a lieu de manière réversible sur le palier de saturation, à pression et température constante. Il s'accompagne de la variation d'entropie :

$$dS = \frac{\delta Q_P}{T_0} = \frac{dH}{T_0}.$$

Soit :

$$\Delta S_L^V = m_{\text{eau}} \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_0}$$

A.N. : $\Delta S_L^V = 3,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Le trajet $V \rightarrow F$ correspond à une détente isotherme d'une masse m_{eau} de vapeur sèche assimilée à un gaz parfait. Elle obéit à la première loi de Joule, à température constante la variation de son énergie interne est nulle. La première identité thermodynamique donne :

$$dU(T_0) = T_0 dS - PdV = 0.$$

Ainsi :

$$dS = \frac{P}{T_0} dV = nR \frac{dV}{V} = R \frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}} \frac{dV}{V}.$$

L'intégration de l'état V à l'état F donne :

$$\Delta S_V^F = R \frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}} \ln\left(\frac{V_F}{V_V}\right) = R \frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}} \ln\left(\frac{v_F}{v_V}\right).$$

A.N. : $\Delta S_V^F = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$

Pour accéder à la chaleur échangée sur le parcours réel $L \rightarrow F$ non représentable sur le diagramme de Clapeyron, écrivons le premier principe de la thermodynamique en rappelant que la détente a lieu dans le vide :

$$\Delta U = Q^{\text{éch}} + \underbrace{W_P}_{=0}.$$

Ainsi :

$$Q_{L \rightarrow F}^{\text{éch}} = \Delta U_L^F$$

Pour accéder à la variation d'énergie interne (fonction d'état) U , revenons au trajet réversible $L \rightarrow V \rightarrow F$:

$$\Delta U_L^F = \Delta U_L^V + \underbrace{\Delta U_V^F}_{=0}$$

$\Delta U_V^F = 0$ est la conséquence de la première loi de Joule appliquée au gaz parfait sur le parcours isotherme $V \rightarrow F$.

Par le même raisonnement adopté dans le paragraphe précédent :

$$Q_{L \rightarrow F}^{\text{éch}} = \Delta U_L^F = \Delta U_L^V = T_0 \Delta S_L^V - P_{\text{sat}}(T_0) m_{\text{eau}} v_V.$$

En divisant par T_0 :

$$\Delta S_L^V = \frac{Q_{L \rightarrow F}^{\text{éch}}}{T_0} + \frac{P_{\text{sat}}(T_0) m_{\text{eau}} v_V}{T_0}.$$

L'entropie créée au cours de la transformation est obtenue par :

$$S^{\text{créée}} = \Delta S_L^F - \underbrace{\frac{Q_{L \rightarrow F}^{\text{éch}}}{T_0}}_{S^{\text{éch}}} = \underbrace{\Delta S_L^V + \Delta S_V^F}_{\Delta S_L^F} - \left(\Delta S_L^V - \frac{P_{\text{sat}}(T_0) m_{\text{eau}} v_V}{T_0} \right)$$

Ainsi :

$$S^{\text{créée}} = \Delta S_V^F + \frac{P_{\text{sat}}(T_0) m_{\text{eau}} v_V}{T_0}.$$

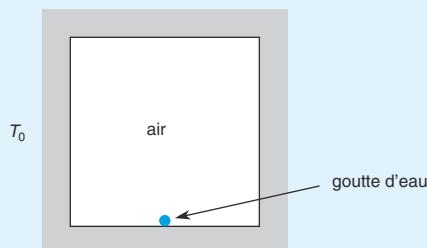
A.N. : $S^{\text{créée}} = 0,26 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$

Le degré d'irréversibilité de cette transformation est :

$$\xi_{\text{irr}} = \frac{S^{\text{créée}}}{\Delta S_L^F} = \frac{S^{\text{créée}}}{\Delta S_L^V + \Delta S_V^F} \approx \frac{S^{\text{créée}}}{\Delta S_L^V} = 8,8 \text{ } \%$$

2 – Vaporisation de l'eau dans l'air

On introduit une masse $m_{\text{eau}} = 1,0 \text{ g}$ d'eau liquide dans une enceinte de volume $V = 5,0 \text{ L}$ thermostatée à la température $T_0 = 334,5 \text{ K}$ ($61,5 \text{ °C}$). Il règne initialement une pression d'air égale à $P_{\text{air}} = 0,8 \text{ bar}$. Le dispositif est clos.



La pression de vapeur saturante de l'eau à la température T est décrite avec une précision de 1 % pour des températures d'ébullition comprises entre 0 °C et 150 °C par la formule de Rankine :

$$\ln\left(\frac{P_{\text{sat}}(T)}{P_0}\right) = A - \frac{B}{T} \text{ avec : } A = 13,7, B = 5\,120 \text{ K et } P_0 = 1 \text{ bar.}$$

La vapeur d'eau est assimilée à un gaz parfait.

- 1 Que se passe-t-il dans l'enceinte ? Quelles sont à l'équilibre les pressions partielles de l'air, de l'eau vaporisée et la pression totale ? Déterminer la composition finale du système.
- 2 Le système est maintenant chauffé. Comment évoluent avec la température : la pression partielle de l'air, de la vapeur d'eau et le nombre de moles d'eau vaporisées ? Effectuer les applications numériques si la température s'élève de 8 °C .
Données :
 $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
Masse molaire de l'eau : $M_{\text{eau}} = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

résolution méthodique

1

La vaporisation du liquide dans l'air est lente, elle cesse dès que la *pression partielle* de la vapeur est égale à la pression de vapeur saturante à la température de l'expérience. Il faut calculer la pression partielle de la vapeur dans le mélange à la température T_0 en considérant qu'elle est sèche et se comporte comme un gaz parfait :

- (i) si la valeur obtenue est inférieure à la pression de vapeur saturante $P_{\text{sat}}(T_0)$ à la température T_0 de l'expérience, la vapeur est effectivement sèche et la pression calculée est la pression partielle réelle ;
- (ii) si la valeur obtenue est supérieure à $P_{\text{sat}}(T_0)$, la vapeur est saturante et la pression réelle est $P_{\text{sat}}(T_0)$.

Calculons la valeur de la pression de vapeur saturante en utilisant la formule de Rankine :

$$P_{\text{sat}}(334,5 \text{ K}) = 0,2 \text{ bar}.$$

Si la vapeur est sèche :

$$P_{\text{eau}} = n_{\text{eau}} \frac{RT_0}{V} = 0,31 \text{ bar}.$$

On remarque que $P_{\text{eau}} > P_{\text{sat}}$ (0,2 bar) : on obtient un système diphasé.

L'eau va s'évaporer lentement jusqu'à ce que sa pression partielle atteigne la pression de vapeur saturante de 0,2 bar à 61,5 °C.

À l'équilibre, la pression partielle de la vapeur d'eau est de $P_{\text{vap}} = 0,2 \text{ bar}$ et la pression partielle de l'air n'est pas modifiée : elle reste égale à $P_{\text{air}} = 0,8 \text{ bar}$. En effet, par la loi des gaz parfaits, elle ne dépend que de la quantité de matière d'air, de la température et du volume de l'enceinte. Aucun de ces paramètres n'a été modifié.

La pression totale de l'enceinte a augmenté :

$$P = P_{\text{vap}} + P_{\text{air}} = 1 \text{ bar}.$$

La loi des gaz parfaits permet d'accéder à la quantité de matière d'eau vaporisée :

$$n_{\text{vap}} = \frac{P_{\text{vap}} V}{RT_0} = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ mole}.$$

En multipliant par la masse molaire de l'eau, on obtient une masse d'eau vaporisée de 647,5 mg pour 352,5 mg d'eau liquide.

2

Pour considérer l'évolution du système avec la température, nous allons voir que la pression de vapeur saturante de l'eau et les pressions partielles augmentent avec la température.

La pression partielle des n_{air} moles d'air est obtenue par l'équation d'état :

$$P_{\text{air}} = \underbrace{\frac{n_{\text{air}} R}{V}}_{\text{constant}} T.$$

Prenons le logarithme népérien de cette expression pour la différentier. On obtient la différentielle logarithmique :

$$\frac{dP_{\text{air}}}{P_{\text{air}}} = \frac{dT}{T}.$$

Une augmentation de la température s'accompagne d'une augmentation de la pression partielle de l'air car $\frac{dP_{\text{air}}}{dT} > 0$.

Pour considérer l'évolution de la pression de vapeur saturante de l'eau avec la température, différencions la formule de Rankine :

$$\frac{dP_{\text{sat}}}{P_{\text{sat}}} = \underbrace{\frac{B}{T^2}}_{\text{terme positif}} dT.$$

Une augmentation de la température s'accompagne d'une augmentation de la pression de vapeur saturante de l'eau.

La pression de vapeur saturante de la vapeur d'eau est sa pression partielle. La loi des gaz parfaits donne :

$$n_{\text{vap}}(T) = \frac{P_{\text{sat}}(T)V}{RT}.$$

Le logarithme népérien de cette relation est : $\ln n_{\text{vap}} = \ln[P_{\text{sat}}(T)] - \ln T + \underbrace{\ln\left(\frac{V}{R}\right)}_{\text{constant}}.$

La différentielle de cette expression est la différentielle logarithmique :

$$\frac{dn_{\text{vap}}}{n_{\text{vap}}} = \frac{dP_{\text{sat}}}{P_{\text{sat}}} - \frac{dT}{T}.$$

En remplaçant $\frac{dP_{\text{sat}}}{P_{\text{sat}}}$ par sa valeur, il vient :

$$\frac{dn_{\text{vap}}}{n_{\text{vap}}} = \frac{B}{T^2}dT - \frac{dT}{T} = \left(\frac{B}{T} - 1\right)\frac{dT}{T}.$$

Pour que la vaporisation augmente avec la température, il faut que $\frac{B}{T} - 1 > 0$, autrement dit que :

$$T < 5\,120\text{ K } (4\,847\text{ }^\circ\text{C}).$$

Remarquons que la loi de Rankine n'est pas valable à un niveau de température aussi élevé.

Le nombre de moles de vapeur formée augmente avec la température.

Lorsque la température augmente de $8\text{ }^\circ\text{C}$, la nouvelle pression de l'air est :

$$\begin{cases} P_{\text{air}}^* = \frac{n_{\text{air}}R}{V}(T_0 + \Delta T) \\ P_{\text{air}} = \frac{n_{\text{air}}R}{V}T_0 \end{cases} \Rightarrow P_{\text{air}}^* = \left(1 + \frac{\Delta T}{T_0}\right)P_{\text{air}}.$$

$$P_{\text{air}}^* = 0,82\text{ bar}.$$

À $69,5\text{ }^\circ\text{C}$, la pression de vapeur saturante de l'eau est donnée par la formule de Rankine :

$$P_{\text{sat}}(342,5\text{ K}) = 0,28\text{ bar}.$$

La pression totale de l'enceinte est :

$$P = P_{\text{vap}} + P_{\text{air}} = 1,1\text{ bar}.$$

Le nombre de moles de vapeur d'eau est alors :

$$n_{\text{vap}}^* = \frac{P_{\text{sat}}V}{RT} = 5 \cdot 10^{-2}\text{ mole}.$$

En multipliant par la masse molaire de l'eau, on obtient une masse d'eau vaporisée de 907 mg pour 93 mg d'eau liquide.

Index

A

Adiabatique 5
Agent thermique 110

B

Beau de Rochas 117

C

Calorimétrie 81
Capacité thermique
 à pression constante 70
 à volume constant 14
Centre de poussée 49
Chaleur échangée 68
Changement d'état 132
Coefficient de compressibilité
 isotherme 18
Coefficient de dilatation
 isobare 17
Coefficient thermoélastique 17
Convention thermodynamique 5
Corps pur 131
Covolume 21
Cycle
 de Carnot 116
 Stirling 122

D

Détente
 de Joule et Gay-Lussac 95
 de Joule-Thomson 101
Détente de Joule – Gay-Lussac 25
Diagramme
 d'état 133
 de Clapeyron 115
 de Clapeyron massique 139
 de Raveau 113
 de Watt 117
 entropique 115
Diatherme 5

E

Ébullition 133
Efficacité 118
 d'un réfrigérateur 120
 d'une pompe à chaleur 120
 de Carnot 119
 thermodynamique 118
Effusion gazeuse 24
Énergie 13
 interne 13, 23, 60, 63
 totale 61, 63
Enrichissement de l'uranium 25
Enthalpie 70
Entropie 87
 d'un gaz parfait 91
 d'une phase condensée 93
 de la source de chaleur 93
 maximale 88
Équation d'état 23
Équation d'état du gaz parfait 13
Équilibre
 chimique 9
 contraint 55
 mécanique 9
 thermique 9
 thermodynamique 7
 thermodynamique local 8
Équilibreurs thermiques 114
Équivalence entre le travail et la
 chaleur 86
Évaporation 133
Évolution
 mécaniquement réversibles 65
 quasi-statique 65

F

Facteur de Boltzmann 46
Fluide réel 17
Fonction caractéristique 90
Fonction d'état 14
Formule de Boltzmann 94

G

Gaz
 parfait 10
 parfait monoatomique 11
 parfait polyatomique 15
 réel de Van der Waals 20
Grandeur conservative 60

H

Hauteur d'échelle 46
Hétérogène 5
Homogène 5

I

Identité
 fondamentale 90
 thermodynamique 90
Incompressible 43
Indilatable 43
Inégalité de Clausius 111
Interprétation statistique de
 l'entropie 93
Isobare 59
Isotherme 59
Isotherme d'Andrews 18
Isotropie 10

L

Limite thermique de Nernst 94
Loi
 barométrique 46
 de distribution des vitesses 10
 de distribution générale de
 Boltzmann 47
 de l'équilibre de l'atmosphère
 isotherme 46
 de Laplace 72
 fondamentale de l'hydrostatique 44
Loi de Laplace 92

M

Machine
ditherme 112
thermique 110
Mésoscopique 8
Monobare 59
Monotherme 59
Moteur
thermique 114
thermique ditherme 118

P

Parabole de Mariotte 20
Particules fluides 37
Phase 5, 131
Phase condensée 22
Point
critique 135
triple 134
Pompe à chaleur 114, 119
Postulat fondamental 90
Poussée d'Archimède 49
Premier principe 68
Première loi de Joule 71, 91
Pression 39
cinétique 11
moléculaire 21
Pression de vapeur saturante 139
Pression thermodynamique 90
Pressostat 85
Principe
d'équipartition de l'énergie 12
de conservation 69
zéro de la thermodynamique 10
Pseudosource 121

R

Rapport des capacités thermiques 72
Réfrigérateur 114, 119
Relation de Mayer 72
Relation fondamentale de la statique des fluides 40
Rendement du moteur 118
Représentation
d'Amagat 19
de Clapeyron 18

S

Saturation 138
Second principe 85, 87
Seconde loi de Joule 71
Source de chaleur 85
Sources de température variable 121
Surface d'état 142
Système
fermé 5
homogène 8
isolé 5
moteur 67
ouvert 5
récepteur 67
thermodynamique 4
uniforme 8
système
mécaniquement isolé 5
Système divariant 90

T

Température
cinétique 12
critique 19, 20
de Mariotte 20

Température thermodynamique 90

Temps de relaxation 9, 58

Théorème
de Carnot 119
des moments 140

Théorème d'Archimède 48

Thermostat 85

Transformation 55
cyclique 59
élémentaire 58
infinitésimale 58
irréversible 56
quasi-statique 58
réversible 58

Transition de phase 132

Travail
des forces de pression 64
utile 67

Troisième principe de la thermodynamique 94

U

Univers 6

V

Vapeur
saturante 138
sèche 138
Vaporisation 142
Variable
d'état 7, 8
extensive 8
intensive 8
Variance 133
Viscosité 39
Vitesse
quadratique moyenne 11